This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

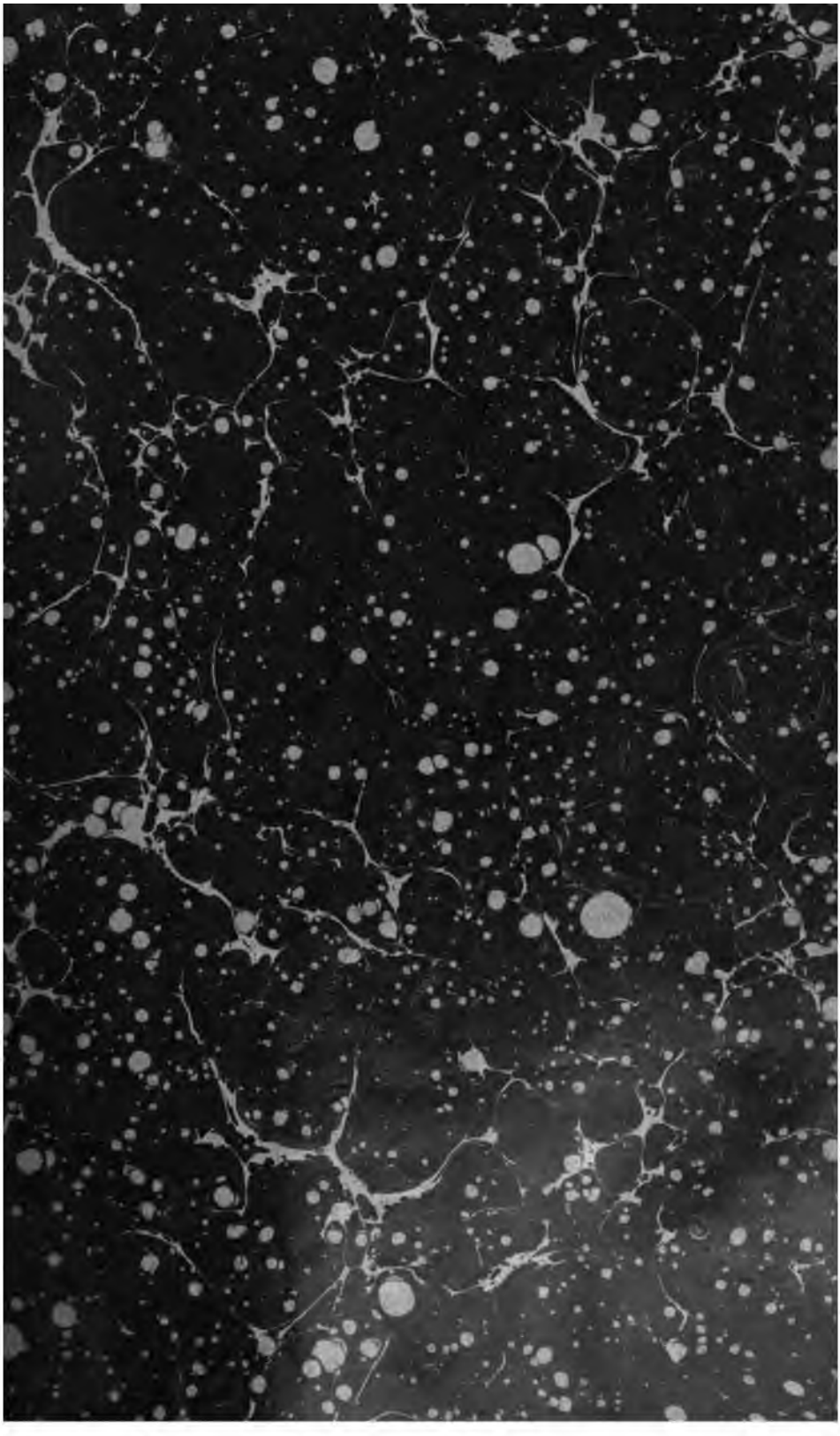
À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

UC-NRLF
B 3 961 785

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class



EMLEAL

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

ET DE LA

BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP. A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER. G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
C. A. LOBRY DE BRUYN. L. HENRY et W. SPRING,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. BEHRENS, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, P. VAN ROMBURGH, H. P. WIJSMAN Jr.,
E. COHEN, W. STORTENBEKER. H. C. WIND,
Ed. BOURGEOIS, P. HENRY, A. JORISSEN et J. KRUTWIG.

Tome XVIII.
(2e Série T. III).

LEIDE. — A. W. SIJTHOFF.
1899.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

et de la Belgique.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS ET DE LA BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
C. A. LOBRY DE BRUYN, L. HENRY et W. SPRING

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. BEHRENS, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, P. VAN ROMBURGH, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN
W. STORTENBEKER, H. C. WIND, E. BOURGEOIS,
P. HENRY, A. JORISSEN et J. KRUTWIG.

TOME XVIII.
(2e Série T. III).

LIBRARY
UNIVERSITY

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur
1899.

CHEMISTRY
LIBRARY

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'unité d'origine du bleu de l'eau,

PAR *M.* W. SPRING.

Plusieurs physiciens ont regardé la couleur bleue des mers et des lacs comme n'appartenant pas en propre à l'eau, mais comme étant produite par la réflexion de la lumière du jour sur des particules invisibles que l'eau tient toujours en suspension. Le point de départ de cette manière de voir se trouvait dans la théorie alors admise sur l'origine du bleu du ciel.

L'atmosphère passant pour incolore, il avait été nécessaire de chercher, en dehors des phénomènes d'absorption des substances colorées, une cause à la coloration du firmament. On a cru trouver celle-ci dans une réflexion sélective des ondes bleues de la lumière blanche sur des particules extrêmement petites dont on admettait l'existence dans l'air. J'ai montré, dans un travail récent [1]) que cette théorie tout irréprochable qu'elle soit au point de vue mathématique, ne se vérifie cependant pas par l'observation.

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique. 3e série. T. 36, p. 504; 1898.

Le problème de la couleur des eaux a parcouru une phase semblable. L'observation journalière des masses d'eau peu considérables nécessaires à nos besoins, nous a aussi d'abord fait regarder ce liquide comme le type d'une substance incolore; on a donc été naturellement porté à attribuer la coloration des mers et des lacs à des phénomènes d'interférence ou de réflexion spéciale. Bien que DAVY et, après lui, BUNSEN eussent fait voir que l'eau pure n'est pas absolument incolore, divers savants, notamment HAGENBACH, SORET, TYNDALL, ont regardé la couleur des eaux comme ayant, en tout ou en partie, une origine semblable au bleu du ciel: elle devait être le résultat de la réflexion de la lumière du jour sur des particules suspendues dans l'eau, de dimensions trop petites pour renvoyer les rayons de grande longueur d'onde. Comme preuve à l'appui, on a signalé le fait que la lumière renvoyée par les couches de dessous la surface des eaux était polarisée comme la lumière de l'atmosphère. On oubliait cependant que le phénomène de la polarisation ne prouvait pas nécessairement que la lumière réfléchie fut bleue.

Devant la divergence des idées qui régnaient alors sur l'origine de la couleur des eaux, j'ai désiré me renseigner par des expériences nouvelles sur la valeur de l'une et de l'autre théorie. Mes observations firent voir [1]) que l'eau est véritablement bleue par elle-même et que les fines particules qu'elle tient en suspension, tout en contribuant puissamment à son illumination, n'ont pourtant qu'une influence inappréciable, sinon nulle, sur l'intensité du bleu. Toutefois, ces particules pouvaient être la cause des tons verts plus ou moins prononcés de certaines eaux, parce que la lumière, en traversant un milieu trouble, devient plus ou moins jaune-brun. Cette dernière coloration, associée au bleu de l'eau, donne le vert. Mes recherches avaient donc confirmé

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série, T. V, p. 55—84; 1883 et T. XII, p. 814—857; 1886.

une opinion déjà formulée par Soret en 1869, mais qui m'avait échappé alors. Elle se trouvait en note au bas de la page 1169 du travail de ce savant sur l'illumination des corps transparents" [1]); je me fais un devoir de la reproduire: „Quant à la couleur de l'eau...., dit Soret, „je suis arrivé à croire que ces particules en suspension „n'ont qu'une influence secondaire: elles modifient bien „d'une manière importante l'apparence et la teinte de l'eau, „mais on ne peut leur attribuer l'origine même de la colo- „ration bleue".

Pourtant, ni les travaux de Soret, ni les miens, ne paraissent avoir élucidé suffisamment le rôle des particules en suspension, pour rallier l'opinion générale. Dans un article récent sur la couleur des mers et des lacs [2]) M. le Prof. R. Abegg dit explicitement que ceux-ci sont bleus par suite du concours de deux causes différentes: d'abord, parce que l'eau est bleue et ensuite, parce que la réflexion de la lumière sur les particules suspendues doit produire le bleu. Mr. Abegg ne fournit pas de preuves nouvelles à l'appui de son affirmation, il se réfère seulement aux travaux de Tyndall et de Lord Rayleigh sur l'origine du bleu du ciel en ajoutant que si on reporte la théorie des savants anglais à l'eau, il s'en suit nécessairement que même sans la couleur propre de ce liquide, l'eau limpide devrait être bleue. Cette déduction serait même démontrée physiquement, selon lui, parce que L. Soret et Hagenbach ont constaté le fait de la polarisation de la lumière de l'eau de certains lacs. A mon avis Mr. Abegg va trop loin dans sa conclusion. Les observations des physiciens suisses prouvent incontestablement que la lumière émanant de l'eau des lacs est de la lumière réfléchie, mais en aucune façon que sa réflexion ait pour conséquence l'extinction de la partie complémentaire du bleu de l'eau. Comme je l'ai fait moi-même dans

---

[1]) Comptes Rendus. T. 69, p. 1192—1196; 1869.

[2]) Naturw. Rundschau, XIII, p. 169; 1898.

mon premier article sur ce sujet, Mr. Abegg met trop d'absolu dans l'opinion qu'il attribue à Soret. L'éminent physicien de Genève n'a pas prétendu, nous l'avons vu plus haut, que la réflexion de la lumière sur les particules suspendues dans l'eau produisit un effet d'importance semblable à la coloration due à l'absorption. Soret s'est, au surplus, exprimé à nouveau sur ce point en 1884 [1])

Quoiqu'il en soit, Mr. Abegg regarde la théorie de la réflexion comme aussi certaine et aussi irréfutable que la théorie de l'absorption („ebenso sicher richtig und unwiederleglich") et il admet que la couleur bleue de l'eau doit nécessairement avoir une double origine.

On le voit, Mr. Abegg replace la théorie de la couleur des eaux en ce qui concerne le bleu [2]) au point où elle était avant mes premières expériences. Il est donc bien naturel que j'aie tenu à vérifier si mes observations étaient véritablement sans portée et si la réflexion de la lumière intervenait d'une manière „certaine et irréfutable" dans la production de la couleur bleue. Ce sont les expériences que j'ai instituées à ce propos que je désire faire connaitre à présent. On verra qu'elles confirment mes conclusions antérieures en établissant l'unité d'origine du bleu de l'eau.

---

[1]) Arch. des Sciences phys. et nat. (3). T. XI, p. 276—296; 1884.

[2]) M. le prof. Abegg explique l'apparition des tons verts de certaines eaux parce que la lumière pénétrerait moins profondément dans les eaux vertes, plus troubles, et qu'elle ne pourrait pas perdre, alors, par absorption, une proportion suffisante de ses rayons à grande longueur d'onde. Cette explication ne se vérifie pas par l'expérience. J'ai montré, devant le 5e Congrès international d'Hydrologie de Géologie et de Climatologie, tenu à Liège en Septembre dernier, que la teinte bleue de l'eau ne vire jamais au vert quand on diminue la longueur de la course de la lumière. Je reviendrai, du reste, sur ce point dans un article spécial.

Le but à atteindre, dans ces expériences, était la connaissance pratique et non théorique des propriétés optiques des particules qui forment le trouble invisible des eaux limpides.

Je reconnais, volontiers, avec les mathématiciens que des particules dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur des ondes lumineuses pourront mieux réfléchir les ondes courtes, mais il n'est pas démontré que les particules suspendues dans les eaux remplissent nécessairement les conditions supposées. Si TYNDALL a vu de la lumière bleue en éclairant un mélange de vapeurs de certains éthers nitreux et d'acide chlorhydrique, il n'est pas certain que ce bleu fut dû à une simple réflexion, car il n'a duré que le temps de la réaction chimique provoqué par la lumière. Et les conclusions de TYNDALL fussent-elles mêmes exactes, l'assimilation du trouble des eaux à un nuage naissant resterait gratuite aussi longtemps qu'une vérification ne serait pas intervenue.

J'ai donc monté une lanterne de DUBOSCQ, à éclairage électrique puissant, pour produire l'irradiation du trouble de l'eau d'après le procédé de TYNDALL et pour le rendre visible, de cette façon. La lampe était alimentée par un courant de 12 ampères sous 110 volts et placée au foyer des lentilles de la lanterne de manière à produire, autant que possible, un faisceau de rayons lumineux parallèles.

Au devant de l'objectif était disposé un tube en verre de cristal de 1.20 m. de long et de 0.07 m. de diamètre intérieur, fermé par des plans minces également en cristal. Ce tube a été rempli d'eau distillée parfaitement limpide à la lumière du jour, ou bien, d'eau alimentaire de la Ville de Liège, également limpide.

Jamais ces deux eaux ne se sont montré optiquement vides: dans chacune d'elles le faisceau lumineux était visible dans toute la longueur du tube et, chose curieuse, l'eau distillée du laboratoire rendait le faisceau plus visible que l'eau alimentaire. Celui-ci formait, pour ainsi dire, une

trainée estompée continue, tandis que le second était moins opaque, moins nourri et, partant, malaisé à voir. L'eau distillée est donc moins propre que l'eau alimentaire [1]).

J'ai rempli aussi le tube d'eau de pluie, clarifiée par le repos, en vue d'opérer sur un liquide ayant pu se charger plus abondamment encore des poussières de l'air que l'eau distillée. Le faisceau lumineux s'est montré, comme je le présumais, avec plus d'évidence encore.

Dans chacun de ces liquides la trainée lumineuse était blanche, laiteuse et n'a montré aucun ton rappelant le bleu de l'eau ou le bleu du ciel. Tyndall disait, à propos de l'illumination de ses nuages naissants, que son tube „reproduisait un coin du ciel"; ici, rien ne rappelait l'azur de l'eau, même dans sa plus grande atténuation.

Ce point étant acquis par des observations répétées, j'ai interposé entre le tube de cristal et la source lumineuse, une auge contenant une solution de fuchsine concentrée au point de ne laisser passer que la région rouge de la partie visible du spectre solaire. Le liquide se trouvait donc éclairé exclusivement par de la lumière rouge. Dans ces conditions la trainée lumineuse a apparu rouge sans que sa visibilité en fut diminuée.

Etant donné que les substances fluorescentes transforment les ondes lumineuses incidentes en ondes plus longues et non plus courtes, cette expérience prouve que la trainée blanchâtre n'était pas due à la fluorescence, sinon elle aurait dû devenir invisible, ou prendre un ton en rapport avec les rayons violets et ultra-violets que laissait passer la fuchsine. Cette conclusion se base sur ce qu'une solution de sulfate de quinine a persisté dans sa fluorescence bleue, dans la lumière électrique, malgré l'interposition de la fuchsine.

---

[1]) Je montrerai à quelle circonstance ce fait est dû, dans une note sur la préparation des liquides optiquement vides, qui fera suite à cet article.

Dans d'autres expériences j'ai placé sur le passage de la lumière incidente une solution alcoolique, jaune, d'acide picrique qui éteignait complètement l'extrémité violette du spectre et ne laissait passer que le rouge, l'orangé, le jaune et le vert, avec une frange insignifiante de bleu. La trainée lumineuse des eaux s'est montrée aussi intense, mais elle était jaune. Soit dit comme contrôle, la lumière jaune éteignait complètement la fluorescence du sulfate de quinine.

Enfin j'ai éclairé les eaux avec une lumière verte obtenue par interposition d'une solution concentrée de chlorure de nickel; puis avec une lumière bleue produite par interposition d'un verre coloré au cobalt ou d'une solution d'hydrate cuivrique dans l'ammoniaque. Le résultat a été constamment le même; dans la lumière verte le faisceau lumineux s'est montré intégralement en vert et dans la lumière bleue, il est devenu bleu sans variation.

Il résulte à toute évidence de ces observations, me parait-il, que les particules auxquelles l'eau limpide, distillée ou naturelle, doit son illumination ont la propriété de réfléchir les ondes rouges, jaunes, vertes et qu'elles ne peuvent dès lors causer la coloration bleue de l'eau. Réfléchissant avec une égale facilité les ondes de toute longueur, elles nous renvoient la lumière du jour sans altération chromatique. Les spéculations des mathématiciens sur la génération de la lumière bleue ne se vérifient donc pas plus par l'expérience en ce qui concerne l'eau, qu'elles ne se vérifient pour l'origine du bleu du ciel. Il est bien entendu, toutefois, que les présentes observations n'infirment en rien les calculs de physique mathématique, mais elles prouvent que les conditions matérielles admises par les théoriciens ne sont pas réalisées dans la nature et que, par suite, les déductions tirées de ces conditions doivent demeurer sans emploi en pratique.

En résumé, il m'est permis de regarder mes recherches antérieures comme ayant reçu une nouvelle confirmation: l'eau est bleue par elle-même et les particules qu'elle tient en suspension causent principalement son illumination; selon leur nature, elles déterminent aussi la modification de la couleur propre de l'eau et produisent les tons verdâtres lorsqu'elles n'ont pas pour effet de supprimer toute coloration visible, ainsi que je l'ai montré récemment [1]).

Liège, Janvier 1899.

Institut de Chimie générale.

---

[1]) Ce Rec. T. XVII, p. 359.

Corps aromatiques nitrés XII.
Etude comparative des trois dinitrobenzènes II [1]),

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET ALPH. STEGER.

Une étude de la vitesse de substitution d'atomes ou de groupes d'atomes, liés directement au noyau benzénique, par d'autres groupes, n'avait pas encore eu lieu jusqu'ici. Une telle étude cependant comportait quelque importance pour ce qui concerne les propriétés du noyau du benzène et l'influence réciproque des trois places ortho, méta et para.

Une réaction qui se prêtait fort bien à une recherche de ce genre avait été signalée par l'un de nous, il y a quatre ans environ [2]), à savoir la substitution d'un des groupes nitro dans l'ortho- et le paradinitrobenzène par oxyméthyle d'après l'équation:

$$C_6H_4(AzO_2)^2 + NaOCH_3 = C_6H_4AzO_2 . OCH_3 + NaAzO_2$$

Il avait été prouvé déjà par une expérience provisoire que la réaction citée est quantitative et en même temps qu'à 0° le groupe nitro est plus facilement substitué dans le paradinitrobenzène que dans l'orthodinitrobenzène. On sait que le groupe nitro du métadinitrobenzène ne se prête

---

[1]) Ce Recueil **13**, 101.
[2]) l. c. p. 106.

pas à une substitution directe; au contraire les alcoolates de sodium ou de potassium exercent une influence réductrice, en donnant lieu à la formation du m-dinitroazoxybenzène.

Le résultat de cette expérience provisoire a été confirmé par l'étude quantitative détaillée de cette réaction, faite non seulement avec le méthylate, mais également avec l'éthylate de sodium. On verra dans le mémoire suivant de l'un de nous (Steger), qui contient aussi quelques résultats importants d'un intérêt plus général, que la vitesse de substitution d'un groupe nitro par oxyméthyle et oxyéthyle dans le paradinitrobenzène est plus grande que dans l'orthodinitrobenzène; on s'attendrait plutôt à trouver le résultat contraire. Pour l'éthylate de sodium la relation entre le para- et l'orthodinitrobenzène est environ de 9 : 1, pour le méthylate de sodium de 3 : 1, tout en variant un peu avec la température.

M. Menschutkin a publié, il y a un an environ [1]), une étude sur l'influence de la place relative sur la vitesse de réaction de certains groupes liés au noyau benzénique. Dans quelques-unes de ces recherches il s'agissait aussi d'une substitution totale d'un atome lié au carbone du noyau, p. e. dans les recherches de M. Nagornoff sur l'action de la dipropylamine sur les trois bromonitrobenzènes, études dans lesquelles les états de la fin et non des vitesses de substitution ont été déterminées. Dans les autres recherches de M. Menschutkin la substitution d'un H dans le groupe AzH_2 par le bromure d'allyle dans les trois toluidines et chloranilines a été étudiée quantitativement avec détermination des constantes de réaction.

En combinant les résultats obtenus avec ceux de M.M. Miolatti et Lotti sur les vitesses de décomposition des trois tolylesuccinimides par de la soude, M. Menschutkin donne deux types, dans lesquels on pourrait ranger tous les cas possibles que peuvent présenter les dérivés bisubstitués du benzène en ce qui

---

[1]) Ber. 30, 2966.

concerne leurs différences dans les vitesses de réaction [1]). Le premier type serait celui ou la position „méta" serait maximum ou minimum et „ortho" minimum resp. maximum, „para" occupant la place intermédiaire. Le deuxième type serait représenté par „para" maximum ou minimum et „ortho" minimum ou resp. maximum, „méta" étant placé entre ces deux.

Il ne nous a pas été possible de trouver pourquoi le savant russe croit devoir exclure d'avance le troisième type qui reste encore et dont un des cas a été réalisé par la substitition que l'un de nous a étudiée, à savoir: „para" maximum ou minimum, „méta" minimum ou maximum et „ortho" placé entre ces deux.

En faisant abstention de toute hypothèse, il est clair qu'on peut poser trois types, subdivisés en deux, donnant par conséquent six cas possibles, à savoir:

	1	2	3	4	5	6
maximum	p	p	m	m	o	o
intermédiaire	m	o	o	p	m	p
minimum	o	m	p	o	p	m

Les cas 1, 4, 5 et 6 sont ceux que M. Menschutkin considère comme les seuls possible [2]); le cas 2 est celui qu'on doit appliquer à la réaction entre les trois dinitrobenzènes et les deux alcoolates du sodium; il est également valable

---

[1]) l. c. p. 2970.

[2]) Il y a encore d'autres réactions qu'il faut ranger parmi ces cas, p. e. l'action des trois bromures de benzyle monobromés avec l'acétate de soude, étudiée par M. Loring Jackson (Ber. 12, 2243), plusieurs réactions étudiées par M. Bischoff (Ber. 31, 3025), l'estrification des acides aromatiques substitués examinée par V. Meyer et ses élèves et l'action entre l'iodure de méthyle et les trois crésolates de sodium étudiée par M.M. Conrad et Brückner (Z. f. phys. Ch. 7, 279). Voir aussi les recherches de M. Ostwald sur les nombres d'affinité des acides organiques (Z. f. ph. Ch. 3, 247, 259, 269 etc.). Bredig (ibid. 13, 315, 322), Löwenherz (ibid. 25, 417), H. Goldschmidt (Ber. 18, 3224) etc.

pour l'action des trois nitrophénols en solution aqueuse sur le carbonate de barium, étudiée par M.M. Post et Mertens [1]), D'après ces recherches le paranitrophénol transforme dans un même laps de temps, la quantité la plus notable de carbonate en phénolate et le métanitrophénol la plus petite [2]).

Amsterdam, Décembre 1898.

Laboratoire de chimie organique de l'université.

---

[1]) Ber. 8, 1549.

[2]) M. Menschutkin, en adoptant que les deux types avec méta et para placés entre les deux autres places soient les seuls possible en ce qui concerne l'influence sur les vitesses de réaction, tire encore une conclusion qui a trait à la formule du benzène. Il croit que l'existence de ces deux types soit expliquée par les deux formules du benzène, celle de Kékulé et la formule diagonale, et que par conséquent il faut employer ces deux formules à la fois pour expliquer les propriétés des dérivés du benzène (l. c. p. 2975). Et il dit: „Si l'on ne tient pas compte, comme il arrive souvent, des liaisons des atomes de carbone de la molécule du benzène, et qu'on ne regarde que la symétrie parfaite du noyau benzénique, il en résulte l'équivalence des positions relatives différentes et la possibilité de l'existence de maxima et minima pour les vitesses de certaines réactions pour toutes les trois positions". Eh bien, la réaction entre les dinitrobenzènes et les deux alcoolates de sodium est le représentant du troisième type avec la place ortho comme intermédiaire. Si l'on veut tirer une conclusion de ce fait, en ce qui concerne la formule du benzène, en poursuivant donc l'ordre des idées de M. Menschutkin, il faut admettre l'hexagone simple, si l'on veut avec carbone trivalent. Or cette formule est réellement suffisante pour représenter les propriétés du noyau benzénique. L. D. B.

La vitesse de substitution d'un groupe nitro dans l'o- et le p. dinitrobenzène par un oxy-alkyle. [1])

PAR *M.* ALPH. STEGER.

L'étude quantitative de cette réaction a été faite avec le méthylate et l'éthylate de sodium, en dissolution méthyl- resp. éthylalcoolique. Il s'agit donc de quatre réactions; elles ont été étudiées à des températures de 25°, 35° et 45°. Ensuite l'influence de la concentration et celle de la présence d'une combinaison sodique ont été examinées.

Il est clair que l'étude de ces influences présente un intérêt plus général, en ce qui concerne l'application de la théorie des ions sur des solutions non aqueuses. Or les alcools comme dissolvants ont déjà été étudiés dans ces dernières années par plusieurs chimistes, et dans des directions bien différentes [2]).

Le mémoire suivant est divisé en cinq parties, contenant:

I. Matériaux et méthode d'opérer.
II. Vitesse de substitution des quatre réactions nommées à des températures de 25°, 35° et 45°.
III. Influence de la concentration.
IV. Influence de la présence d'un sel de sodium.
V. Abrégé des résultats et conclusions.

---

[1]) Voir la thèse de doctorat de A. STEGER, Amsterdam 1898 et: Séance de l'Acad. roy. des Sc. à Amsterdam, Oct. 1898.

[2]) Voir la littérature e. a. chez E. COHEN, Z. ph. Ch. 25, 1.

I. *Matériaux et méthode d'opérer.*

Les alcools ont été préparés à l'état absolu par un traitement réitéré avec de la chaux vive dans un ballon fermé, en acier, de 8 L., chauffé à ± 100°. Après le premier échauffement de 5 L. d'alcool de ± 94 p. 100 avec 2 Kg. de CaO pendant 3 h. on obtint un alcool de 98 p. 100, après le second un alcool de 99,5 p. 100 et après le troisième un alcool de 100 p. 100 qui à 25° avait un poids spéc. de 0.7853. MENDELEJEFF [1]) donne 0.78522. La teneur de l'alcool méthylique était de 99.9 p. 100.

L'orthodinitrobenzène était celui du commerce, recristallisé dans l'alcool de 50 p. 100, au point de fusion de 116°. Le paradinitrobenzène fut préparé d'après la méthode de M. NIETZKI, décrite par M. LOBRY DE BRUYN [2]) en transformant le nitrosophénol au moyen d'hydroxylamine en parabenzène-dioxime et en oxydant ce dernier au moyen d'acide nitrique. Le paradinitrobenzène qu'on obtient ainsi est recristallisé dans de l'acide nitrique d'un poids spéc. de 1.4, et puis dans de l'alcool de 50 p. 100 jusqu'au point de fusion de 171°. Une solution à peu près normale d'éthylate de sodium fut préparée en dissolvant promptement du sodium pur, lavé par un peu d'alcool, dans un litre d'alcool absolu, refroidi par de la glace afin d'éviter la résinification. La solution fut alors titrée par de l'acide acétique d'une normalité connue. Si l'on a pris soin de ne pas mettre l'alcoolate en contact avec des substances organiques, on obtient une solution qu'on peut conserver dans un flacon, muni d'un siphon à robinet, pendant plusieurs mois, sans qu'elle change son titre, ou qu'elle se colore en jaune. Le méthylate de sodium en solution, même très concentrée, peut être conservé pendant un temps indéfini [3]).

---

[1]) Pogg. Ann. **138**, 103, 230.
[2]) Ce Rec. **13**, 108.
[3]) Ber. **26**, 268.

La manière d'opérer était assez simple. Dans un ballon jaugé de 400 c. c. m. la quantité pesée du dinitrobenzène, env. 3 gr. [1]), fut dissoute dans env. 300 c. c. m. d'alcool; puis j'ajoutai 25 c. c. m. de la solution titrée de l'alcoolate et je remplis jusqu'à 400 c. c. m. La marche de l'action était assez lente pour permettre cette façon d'opérer. Le contenu du ballon fut mis par portions de 50 c. c. m. dans sept flacons de 100 c. c. m., purifiés d'avance par un courant de vapeur d'eau et fermés par des bouchons en caoutchouc. Dix minutes après le moment où ces flacons avaient été mis dans le thermostate de M. Ostwald le contenu du premier fut titré, à l'aide de phénolphtaléine et ainsi de suite après des intervalles de temps déterminés. Au début de ces expériences se présenta une difficulté non-prévue. La marche de la réaction était déterminée par le titrage de la quantité d'alcoolate de sodium non encore transformée. Au commencement j'ajoutais un excès d'acide sulfurique titré pour mettre momentanément fin à la réaction. Dans ce cas cependant la formation d'acide nitreux qui s'échappait rendait tout résultat inexact; il en était encore ainsi si je n'ajoutais pas un excès, mais si je titrais directement au moyen de cet acide. Il fallut donc avoir recours à un acide moins fort que l'acide sulfurique qui ne décomposât pas le nitrite. Enfin l'application de l'acide acétique donna de bons résultats [2]).

Le calcul des résultats obtenus a été fait d'après la formule ordinaire pour les réactions bimoléculaires: $-\frac{dc}{ct} = k\,c^2$, qui après intégration et en introduisant les chiffres de titrage

---

[1]) La concentration est à peu près celle de l'état gazeux, la quantité était équivalente à la quantité d'alcoolate.

[2]) L'acide acétique que j'employais fut dosé au moyen d'une lessive de soude, dont le titre à son tour avait été déterminé avec de l'acide succinique très-pur.

prend la forme: $K = \frac{100(T_1 - T_t)}{t\, T_1\, T_t\, v}$ avec T_1 = titre d'après le premier titrage, T_t = titre après le temps t et v = titre de l'acide.

II. *Les vitesses de substitution à 25°, 35° et 45°.*

En étudiant les quatre réactions nommées, j'ai pris toujours des quantités équivalentes du corps nitré et de l'alcoolate. En opérant ainsi on facilite de beaucoup les calculs à faire. Le point de départ était l'acide acétique employé pour le titrage; sa normalité, chaque fois exactement établie, était de $^1/_{10}$ à $^1/_{20}$. Avec cet acide la teneur des alcoolates était déterminée et ensuite je calculais (p. e. pour 25 c c. m. employés) la quantité équivalente du dinitrobenzène, que je pesais. J'eus soin que cette dernière quantité fût telle qu'on obtînt environ la concentration (hypothétique) gazeuse qui est de ± 7 gr. dinitrobenzène par litre.

J'ai nommé „titre du mélange" la quantité de c. c. m. d'acide acétique titré nécessaire pour neutraliser 50 c. c. m. du mélange, de 400 c. c. m., qui servait à remplir les flacons. On peut ainsi exactement calculer la quantité de dinitrobenzène et d'alcoolate prise chaque fois.

Température 25°.

Orthodinitrobenzène et $NaOC_2H_5$ Acide acét. = 0.1103 norm.							
a titre du mélange = 20.7 c. c. m.				b titre du mélange = 20.45 c. c. m.			
temps.		ac. acét.	const.	temps.		ac. acét.	const.
0 h.	0 m.	20.43					
4	21	17.69	0.0263	0 h.	0 m.	20.32	
6	12	16.73	264	4	26	17.57	0.0262
8	22	15.8	259	7	8	16.25	261
12	6	14.37	258	24	19	11.70	255
			moy. 0.0261				moy. 0.0259

Paradinitrobenzène et $NaOC_2H_5$, Acide acét. = 0.05515 norm.
titre du mélange 18.8.

temps.	acide acét.	constantes.
0 h. 0 m.	18.62	
3 47	12 5	0.210
4 48	11.5	209
5 56	10.5	211
7 6	9.7	210
9 17	8.32	216
		moy. 0.211

Orthodinitrobenzène et $NaOCH_3$ Acide acét. = 0.1103 norm.

a. titre du mélange = 19.8.			b. titre du mélange = 19.02.		
temps.	ac. acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	19.53		0 h. 0 m.	18.7	
21 30	13.27	0.0169	4 25	17.1	0.0171
24 32	12.7	169	20 58	12.88	173
46 5	9.68	170	24 2	12.35	171
		moy. 0.0169	45 36	9.4	173
					moy. 0.0172

Paradinitrobenzène et $NaOCH_3$. Acide acét. = 0.05515 norm.

a. titre du mélange = 18.4.			b. titre du mélange = 18.5.		
temps.	ac. acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	18.13		0 h. 0 m.	18.34	
17 51	12.32	0.0440	8 4	15.66	0.0440
21 7	11.78	426	24 37	11.06	441
41 22	8.6	454	122 5	4.96	453
		moy. 0.0440			moy. 0.0444

Température 35°.

Orthodinitrobenzéne et $NaOC_2H_5$. Acide acét. = 0.0976 norm.

a. titre du mélange = 21.6.			b. titre du mélange = 21.0.		
temps.	ac. acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	21.4		0 h. 0 m.	20.83	
3 44	15.7	0.0776	5 38	13.47	0.0795
4 57	14.4	783	6 47	12.58	793
6 2	13.47	779	7 53	11.87	790
6 59	12.7	783			moy. 0.0793
9 12	11.3	776			
		moy. 0.0779			

Paradinitrobenzène et $NaOC_2H_5$. Acide acét. = 0.05515 norm.

a. titre du mélange = 13.10.			b. titre du mélange = 18.20.		
temps.	ac. acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	12.75		0 h. 0 m.	17.83	
0 31	11.02	0.720	0 54	12.98	0.703
1 12	9.45	690	1 16	11.67	707
1 52	8.22	700	1 49	10.15	706
3 7	6.58	713	2 19	9.05	710
4 10	5.58	730	3 3	7.80	714
		moy. 0.707			moy. 0.708

Orthodinitrobenzène et $NaOCH_3$. Acide acét. = 0.0976 norm.

a. titre du mélange = 21.73.			b. titre du mélange = 21.5.		
temps.	ac. acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	21.5		0 h. 0 m.	21.2	
3 44	17.5	0.0486	1 24	19.5	0.0502
4 57	16.52	486	3 50	17.25	481
6 2	15.64	493	4 57	16.37	467
6 59	15.0	493	6 48	15.1	479
9 12	13.7	491	9 19	13.72	471
		moy. 0.0489			moy. 0.0480

Paradinitrobenzène et $NaOCH_3$.			Acide acét. = 0.05515 norm.		
a. titre du mélange = 19.4.			b. titre du mélange = 18.71.		
temps.	ac. acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	18.6		0 h. 0 m.	18.35	
3 44	13.9	0.147	1 10	16.67	0.143
4 57	12.8	148	2 41	15.0	137
6 2	12.03	147	3 58	13.8	137
6 59	11.34	149	6 12	12.1	137
9 12	10.2	146	7 55	11.0	139
	moy.	0.147		moy.	0.140

Température 45°.

Orthodinitrobenzène et $NaOC_2H_5$.			Acide acétique = 0.0976 norm.		
a. titre du mélange = 21.3.			b. titre du mélange = 21.2		
temps.	ac. acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	20.87		0 h. 0 m.	20.8	
0 54	16.6	0.234	0 43	17.2	0.239
1 48	13.83	232	0 59	16.2	237
2 31	12.3	227	1 15	(15.82)	(206)
3 16	10.98	226	1 46	13.9	231
	moy.	0.230		moy.	0.236

Paradinitrobenzène et $NaOC_2H_5$.			Acide acétique = 0.05515 norm.		
a. titre du mélange = 16.2.			b. titre du mélange = 16.7.		
temps.	ac. acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	15.74		0 h. 0 m.	16.33	
0 28	10.14	2.27	0 43	9.88	2.16
0 37	9.18	2.23	0 47	8.47	2.20
0 50	8.06	2.20	1 1	7.45	2.17
1 9	6.8	2.20	1 25	6.07	2.21
1 29	5.78	2.23	1 59	4.78	2.26
	moy.	2.23		moy.	2.20

Orthodinitrobenzène et $NaOCH_3$.			Acide acét. = 0.0976 norm.		
a. titre du mélange = 21.5.			b. titre du mélange = 21.5.		
temps.	ac. acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	20.95		0 h. 0 m.	20.7	
1 24s	16.8	0.140	2 2	15.5	0.136
1 55s	15.8	139	2 40	14.3	139
2 34	14.62	138	4 0	12.43	138
3 23	13.3	139			moy. 138
		moy. 0.139			

Paradinitrobenzène et $NaOCH_3$.			Acide acét. = 0.05515 norm.		
a. titre du mélange = 18.2 c. c. m.			b. titre du mélange = 16.8 c. c. m.		
temps.	ac. acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	17.9		0 h. 0 m.	16.2	
1 27	12.9	0.474	1 10	12.5	0.473
1 56	11.6	477	1 36	11.5	476
2 34	10.5	464	[Les const. suivantes étaient trop		
3 23	9.18	477	hautes, parce que la température du		
		moy. 0.474	thermostate s'était élevée ± ½°.]		
					moy. 0.475

Voici le résumé des résultats obtenus:

	Ethylate de sodium.		méthylate de sodium.	
	ortho	para	ortho	para
25°	0.0260	0.211	0.0170	0.0442
35°	0.0786	0.707	0.0484	0.143
45°	0.233	2.21	0.139	0.474

L'examen de ces chiffres conduit à quelques remarques et à quelques conclusions. La première est celle qui a été traitée déjà dans la note précédente par M. Lobry de Bruyn

et moi [1]); le fait que le paradinitrobenzène réagit plus facilement que son isomère. En second lieu on remarquera que l'éthylate de sodium se prête plus facilement à une substitution que son homologue inférieur, résultat qui est conforme à celui qui a été obtenu par d'autres chimistes [2]), et qui prouve que le méthylate de sodium est une combinaison plus forte que l'éthylate. Cependant il est clair que la relation entre l'éthylate et le méthylate pour l'orthodinitrobenzène (260 : 170) n'est pas la même que pour le paradinitrobenzène (211 : 0442) [3]). Ces rapports ne varient pas notablement avec la température.

En troisième lieu on voit que le rapport entre les constantes de réaction pour l'ortho-et-le paradinitrobenzène n'est pas le même pour les deux alcoolates, tandis qu'il varie un peu (en augmentant) avec l'élévation de la température. Ceci ressort de la liste suivante:

Temp.	éthylate.	méthylate.
25°	8.1	2.6
35°	9.	2.9
45°	9.5	3.6

Ou, ce qui revient au même, la vitesse de transformation du paradinitrobenzène s'élève plus rapidement avec la température que celle de son isomère.

Les moyens nous font encore défaut pour pénétrer plus avant dans les causes de ces différences, et pour comprendre p. e. pourquoi la relation entre les deux alcoolates par rapport à l'orthodinitrobenzène est environ de 2 : 3, et pour le paradinitrobenzène d'environ 1 : 5. Toutefois il faut cependant

---

[1]) Voir pag. 9.

[2]) e. a. par M. M. Hecht, Conrad et Brückner dans leurs travaux étendus sur la vitesse de formation des éthers ordinaires, Z. f. phys. Ch. 3. 450, 4. 273, 631, 5. 289.

[3]) Il en est ainsi des alkyles halogénés dans les recherches de M.M. H. C. et B.

mettre en ligne de compte que l'influence des deux dissolvants différents doit jouer un rôle considérable. Cette influence nous est bien connue par les travaux de M. MENSCHUTKIN [1]) sur la vitesse de combinaison de la triéthylamine avec l'iodure d'éthyle, et par ceux de M. CARRARA [2]) sur la vitesse de formation de l'iodure de triéthylsulfine du sulfure d'éthyle et de l'iodure d'éthyle. Ces chimistes ont constaté tous les deux, qu'en ce qui concerne les alcools, l'alcool méthylique exerce un influence accélératrice plus notable que l'alcool éthylique. Il est fort probable, que cette action différente des deux alcools, existe également dans les réactions que j'ai étudiées. L'action accélératrice de l'alcool méthylique est cependant plus que contrebalancée par le fait, que le sodium est lié plus fortement à l'oxyméthyle qu'à l'oxyéthyle. Ceci ressort déjà des expériences de HECHT, CONRAD et BRÜCKNER sur la formation des éthers, et également du contenu du mémoire suivant de M. LOBRY DE BRUYN et moi [3]).

Coefficients de température.

J'ai fait déjà en passant quelques remarques sur l'influence de la température sur les quatre réactions étudiées. Il est clair, qu'en se servant de la formule de M. VAN 'T HOFF [4]) on peut calculer des nombres trouvés les coefficients de température de ces réactions. La formule $\frac{d\,l\,k}{d\,T} = \frac{A}{T_2}$ devient par intégration et par élimination de la constante : $l\,\frac{k_1}{k_2} = A\,\frac{T_1 - T_2}{T_1\ T_2}$.

---

[1]) Z. f. ph. Chem. **6**, 41.

[2]) Gazz. chim **24**. I. 170, 180.

[3]) Influence de l'eau sur les vitesses de transformation des alcoolates avec les dinitrobenzènes et les iodures d'alkyle.

[4]) VAN 'T HOFF. Studien zur chemischen Dynamik, édit. rédigée par M. COHEN, p. 126.

En employant les constantes des réactions étudiées du tableau de p. 20 on calcule:

orthodinitrobenzène et éthylate:	25°—35°	1.93
	35—45°	1.99
„ méthylate:	25—35	1.95
	35—45	1.93
paradinitrobenzène et éthylate:	25°—35°	2.10
	35—45°	2.10
„ méthylate:	25°—35°	2.09
	35—45°	2.13

Les coefficients de température sont un peu plus grands pour le para- que pour l'orthodinitrobenzène; ils sont du même ordre de grandeur que ceux d'autres réactions.

III. *Influence de la concentration.*

L'examen de l'influence de la concentration et de la présence d'un sel sodique sur la vitesse des réactions dont il est question ici, présente un intérêt général. Car il s'agit ici d'une réaction entre des électrolytes (les alcoolates) et des non-électrolytes [les dinitrobenzènes]; les réactions étudiées sont donc à tout égard comparables à celles qui ont été étudiées par M.M. Conrad, Hecht et Brückner, qui ont trait à la formation des éthers ordinaires. Il est vrai qu'au moment où ces savants allemands commençaient leurs études, la théorie de la dissociation électrolytique n'était que peu développée et pas encore adoptée aussi généralement qu'aujourd'hui; aussi commençaient-ils leur mémoire sur l'influence de la concentration sur la vitesse de formation des éthers [1]) en admettant, sans en dire davantage, que les alcoolates sont des nonélectrolytes. Après l'apparition de leurs travaux les alcools ont été cependant étudiés, par plusieurs chimistes, en ce qui concerne leur pouvoir de dissocier électrolytiquement des sels. Le pouvoir conduc-

---

[1]) Z. ph. Ch. 5 p. 289.

teur des solutions de plusieurs sels ordinaires dans l'alcool méthylique est environ de $^3/_4$, celui de ces solutions salines dans l'alcool éthylique environ d' $^1/_3$ de celui des solutions aqueuses. Nous devons en premier lieu à M. Carrara des recherches étendues sur les solutions méthylalcooliques. Ce chimiste a également déterminé la conductibilité du méthylalcoolate de sodium [1]) et il a trouvé pour μ_∞ 74.5, tandis que pour la solution aqueuse de soude cette valeur est d'environ 216. L'on voit par conséquent que cette conductibilité dans l'alcool méthylique est encore assez notable, et qu'il faut admettre en tout cas qu'une partie assez considérable de ces corps dissous est dissociée en ions.

Je m'occuperai encore quelques fois des travaux de M.M. H., C. et Br.; ici je veux remarquer déjà, que ces chimistes ont prouvé, que la constante de réaction de la formation des éthers augmente avec la diminution de la concentration; puis il résulte d'une de leurs expériences, que l'addition d'un excès d'éther ou d'iodure de sodium n'exerce aucune influence sur la constante, résultat que, ainsi qu'on le verra plus loin, je n'ai pas pu affirmer pour l'iodure de sodium. Enfin ils appellent l'attention sur le fait, que la constante d'une réaction, une fois commencée, reste la même quel que soit le moment où l'on commence le calcul, donc quand p. e. la concentration des deux corps qui réagissent est devenue $^1/_5$ de celle du commencement, tandis que cette constante est notablement plus élevée quand dès le début cette concentration est $^1/_5$. Je m'occuperai aussi de ce fait mais d'abord je veux donner les résultats auxquels je suis parvenu.

Je commence par remarquer, que par des expériences provisoires j'avais établi déjà qu'un certain excès de dinitrobenzène ou d'alcoolate n'exerçait aucune influence sur les constantes de la réaction, de sorte qu'un changement

---

[1]) Gazz. chim. 26. I, 136.

de la concentration dans ce sens, n'est pas perceptible dans le court intervalle qui fut examiné. [1])

Excès d'orthodinitrobenzène; temp. 25°. Ac. acét. = 0.110 n. 25 c. c. m. d'éthylate à 0.694 norm. = 2.9147 gr. de dinitrobenzène. Pesé = 4.372 gr. de dinitrob. porté à 400 c. c. m.

temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	21.17	
7 14	15.3	0.0263
10 8	13.7	261
21 39	9.36	255
58 6	3.9	245
		moy. 0.0256

Excès d'éthylate de sodium. Sur 2.9147 gr. d'o-dinitrobenzène 37.5 c. c. m. d'éthylate (au lieu de 25):

temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	32.3	
7 7	26.58	0.0258
10 4	24.9	250
21 46	20.46	255
58 10	14.7	261
		moy. 0.0256

[1]) J'ai calculé les constantes avec l'équation générale des réactions bimoléculaires:

$$-\frac{dc}{dt} = K\,C_1\,C_2$$

qui, après l'intégration et le remplacement des concentrations par les titres, devient, pour l'excès de dinitrobenzène:

$$K = 100\,\frac{2.302}{\vartheta\,T\,T\infty}\;\frac{T_1(T_t + T\infty)}{T_t(T_1 + T\infty)}$$

et pour l'excès d'alkylate de soude:

$$K = 100\,\frac{2.302}{\vartheta\,T\,T\infty}\;\frac{T_t(T_1 - T\infty)}{T_1(T_t - T\infty)}$$

dans lesquelles T_∞ représente $T_{(Az\,O_2)_2} - T_{alkylate}$ Ou $T_{alk.} - T_{(Az_2O_2)_2}$.

ϑ le temps en minutes,
T le titre de l'acide acétique,
T_1 le titre pour le temps o,
T_t „ „ „ „ ϑ.

Orthodinitrobenzène et méthylate de sodium; temp. 25°. Excès d'orthodinitrobenzène. Ac. acét. = 0.0988 norm. 12 c. c. m. de méthylate à 0.8096 norm. = 1.6321 gr. de dinitrobenzène. Pesé 3.0163 gr. de dinitrob. porté à 400 c. c. m.

temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	12	
1 54	11.5	0.0168
6 18	10.52	160
11 25	9.5	161
24 1	7.57	160
30 19	6.71	164
		moy. 0.0165

Excès de méthylate. Pesé 1.5274 gr. d'orthodinitrobenzène, 25.6 c. c. m. de méthylate (au lieu de 11.23):

temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	25.6	
3 57	24.02	0.0169
11 40	22.83	164
24 13	20.75	167
30 31	19.9	169
		moy. 0.0167

Avec des quantités équivalentes des deux substances j'avais trouvé (p. 20): 0.0260 et 0.0170.

Pour aborder maintenant la question de l'influence de la concentration, je me suis servi de solutions dont la concentration s'abaissait jusqu à $^1/_5$ de la concentration gazeuse; cette dernière, qui jusqu'ici avait été employée, correspond à environ 7 gr. du dinitrobenzène p. L.; les solutions les plus diluées ne contenaient donc tout au plus que 1.5 gr. p. L. Il est clair que le titrage un peu exact de solutions tellement diluées présentait des difficultés. Pour cette raison j'ai pris pour chaque expérience où la concentration était de $^1/_4$ et de $^1/_5$ un volume de 100 c. c. m. de la solution. L'exactitude devenait plus grande; seulement il était néces-

saire, en employant pour le calcul la formule de p. 16, de multiplier le k trouvé par 2, parce que le nombre de c. c. m. de l'acide acétique, employée pour le titrage, devenait deux fois plus grand.

Aussi ai-je dû opérer à la température de 45°, parce qu'aux températures de 25° et même de 35° la marche de la réaction est encore tellement lente, que cette partie de mon travail aurait exigé de un à deux mois.

L'éthylate de sodium chauffé longtemps à 45° en présence d'un peu d'air commence à se colorer un peu en jaune, phénomène bien connu, dû à une résinification de traces d'aldéhyde formée par oxydation. Une expérience spéciale faite sans la présence du dinitrobenzène prouvait que l'alcool seul en était la cause. Par quelques expériences provisoires, et également en comparant la couleur du flacon à titrer avec un autre qui restait simultanément dans le thermostate, j'ai pu obtenir de bons résultats.

J'ai fait ces expériences avec l'orthodinitrobenzène seul, d'abord parce qu'on pouvait admettre que les résultats pour les deux isomères seraient les mêmes, d'autre part parce que la quantité de paradinitrobenzène, dont je disposais, était restreinte.

Ethylate de sodium.

I. Pour la concentration à peu près gazeuze j'avais pris une solution contenant 7.2867 gr. p. L.; le résultat de cette expérience, que je nomme I, se trouve p. 19; la constante trouvée pour l'éthylate de sodium à 45° était de 0.230.

II. $\frac{7.2867}{2}$ gr. d'o-dinitrobenzène p. L. = env. $^1/_2$ de la conc. gaz. [1])

---

[1]) Dans toutes ces expériences la normalité de l'ac. acét. était de 0.05515.

temps	ac. acét. p. 50 c. c. m.	const.
0 h. 0 m.	18.76	
2 52	13.35	0.228
4 6	11.87	0.229
7 32	9.07	0.229
		moy. 0.229

III. $\frac{7.2867}{3}$ gr. d'o-dinitrobenzène p. L. = env. $^1/_3$ de la conc. gaz.

temps.	ac. acét. p. 50 c. c. m.	const.
0 h. 0 m.	12.55	
4 7	9.0	0.230
5 35	8.23	227
7 32	7.43	228
20 36	4.20	232
		moy. 0.229

IV. $\frac{7.2867}{4}$ gr. d'o-dinitrobenzène p. L. = env. $^1/_4$ de la conc. gaz.

a.			b.		
temps.	ac. acét. p. 100 c. c. m.	const.	temps.	ac. acét. p. 100 c. c. m.	const.
0 h. 0 m.	18.73		0 h. 0 m.	18.76	
5 54	13.13	0.116	5 34	13.47	0.114
21 51	7.37	114	7 21	12.35	114
25 5	6.71	115	20 36	7.60	115
31 0	5.70	118			
	moy. × 2 = 0.231			moy. × 2 = 0.229	

V. $\frac{7.2867}{5}$ gr. d'o-dinitrobenzène p. L = env. $^1/_5$ de la conc. gaz.

temps	ac. acét. p. 100 c. c. m.	const.
0 h. 0 m.	14.40	
6 23	10.70	0.114
14 36	8.00	115
19 38	6.96	114
34 28	5.00	
		moy. × 2 = 0.229

Méthylate de sodium.

I. Les expériences qui ont trait à la concentration à peu près gazeuse ont été données dejà p. 20; les solutions des deux expériences contenaient 7.0767 gr. d'o-dinitrobenzène p. L. Les constantes trouvées sont 0.138 et 0.139.

II. $\frac{7.0767}{2}$ gr. d'o-dinitrob. p. L. = env. $^1/_2$ de la conc. gaz.

temps.	ac. acét. p. 50 c. c. m.	const.
0 h. 0 m.	18.46	
2 2	15.7	0.141
4 0	13.7	142
5 47	12.4	139
7 41	11.2	138
		moy. = 0.140

III. $\frac{7.0767}{4}$ gr. d'o-dinitrob. p. L. = env. $^1/_4$ de la conc. gaz.

a.			b.		
temps.	ac. acét. p. 100 c. c. m.	const.	temps.	ac. acét. p. 100 c c. m.	const.
0 h. 0 m.	18.72		0 h. 0 m.	18.15	
8 3	13.88	0.0700	5 47	14.4	0.0750
21 46	9.64	695	19 26	9.9	713
26 27	8.73	699	28 11	8.4	700
32 44	7.74	700	38 10	7.0	695
49 37	6.0	690	48 15	6.0	699
	moy. × 2 = 0.139			moy. × 2 = 0.142	

Résumé.

$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_3$	$^1/_4$	$^1/_5$	de la conc. gaz.
0.230	229	229	229 et 231	229	éthylate
0.1385	140		139 et 142		méthylate

Il est donc bien clair qu'une influence de la dilution sur la constante de la réaction n'existe, ni avec l'éthylate, ni avec le méthylate.

Il faut maintenant comparer les résultats obtenus avec ceux des travaux de M.M. Hecht, Conrad et Brückner [1]) sur la formation des éthers, car il s'agit de réactions tout à fait comparables, au point de vue de la théorie de la dissociation électrolytique, à celles que j'ai étudiées, réactions comme p. e. celle ci:

$$CH_3I + NaOC_2H_5 = CH_3OC_2H_5 + NaI.$$

En examinant p. e. à 24° la réaction nommée ils ont constaté en commençant avec une concentration de 8.05 gr. CH_3I p. 60 c. c. m., que la constante s'élève régulièrement avec la dilution. Voici les nombres qu'ils ont trouvés: [2])

Dilution.	Constante.
1	0.02756
2	3138
5	3591
10	3975
20 conc. gaz.	4348
40	4724
80	5113

La dilution 20 est environ celle qui correspond à la concentration gazeuse (0.38 gr. CH_3J p. 60 c. c. m.); la concentation 1 est donc env. 21 fois plus grande. De ces nombres ils ont tiré la conclusion intéressante, que la constante de la réaction augmente régulièrement chaque fois que la

[1]) Z. f. ph. Ch. 5. 289.
[2]) l. c. 299.

concentration devient deux fois plus petite. Ils donnent la liste suivante:

Dilution.	différ. d. const.
1—2	0.00382
5—10	384
10—20	373
20—40	376
40—80	389

Une augmentation de la constante de la réaction avec la dilution a été observée déjà, il y a plusieurs années, par d'autres chimistes. M. Schwab s'est occupé le premier de cette influence, en étudiant l'action de la soude sur le monochloracétate de sodium [1]). Il a fait varier la concentration de 0.2 jusqu'à 0.015, il a constaté que les valeurs de k s'abaissent jusqu'à ce que la concentration gazeuse du système (qui est 0.023) soit atteinte; alors (conc. 0.038 et 0.015) elles ne s'altèrent plus. L'étude de cette réaction n'a pas été poursuivie de beaucoup au delà de la concentration gazeuse; il serait intéressant de savoir si elle se comporte comme celle de M.M. H., C. et Br. ou bien comme celle dont traite ce mémoire.

M. Ostwald s'est occupé en 1885 [2]) de l'étude de la vitesse d'inversion du saccharose. Il a constaté e. a. qu'en prenant à 25° des solutions de sucre de 40 p. 100 jusqu'à 4 p. 100 avec un acide chlorhydrique à 0.5 norm., les constantes d'inversion s'abaissaient d'env. 26 à 19. M. E. Cohen a démontré il y a quelque temps [3]) que si l'on met en ligne de compte le volume vrai des molécules de sucre, cet abaissement de la constante disparaît. Il faut qu'une correc-

[1]) Thèse de doct. 1883, Amsterdam; v. 't Hoff, Studien z. chem. Dyn. Edition rédigée par M. Cohen, p. 15.

[2]) J. f. pr. Ch. 31, 515.

[3]) Z. f. ph. Ch. 23, 442.

tion analogue soit possible pour le calcul des résultats des expériences de M. Schwab, et qu'il soit nécessaire de tenir compte également du volume des molécules dans les premières séries des expériences de M.M. H., C. et Br., donc dans celles qui ont trait à la dilution de 1 à 20 [1]), malgré la régularité de l'augmentation des constantes dans tout l'intervalle des dilutions de 1 jusqu'à 80. Il me semble donc que la formule qu'ils donnent et qui n'est qu'une expression mathématique de cette régularité, ne puisse plus être considérée comme la représentation rigoureuse de la vitesse de l'action entre les molécules.

En tout cas il est remarquable que la constante de la réaction s'élève également quand on va au delà de la concentration gazeuse, quand le volume des molécules peut être négligé. Ce résultat des savants allemands, étant opposé à celui que j'avais obtenu en étudiant une réaction tout à fait analogue, m'a conduit de répéter leurs expériences, non parce que je doutais de l'exactitude de leurs travaux, mais plutôt pour contrôler mes propres matériaux et ma manière d'opérer. J'ai choisi la temp. de 24°; on verra par les résultats suivants que j'ai pu confirmer les résultats de M.M. H., C. et Br.

I. 3.6953 CH_3I avec la quant. équiv. de $NaOC_2H_5$, portés à 520 c. c. m. Dilution 20 de M.M. H., C. et Br.; acide acét. = 0.0976 norm.

temps.	ac. acét. p. 50 c. c. m.	const.
0 h. 0 m.	22.30	
0 19	20.95	0.0156
1 19	17.10	176
2 5	15.37	166
3 22	13.0	163
		moy. 0.165

[1]) La dilution 1 correspond à 142 gr. CH_3I et 68 gr. $NaOC_2H_5$ p. L.; la solution est donc normale.

II. $\frac{3.6953}{2}$ CH_3I, comme ci-dessus. Dilution 40 de H, C et Br.; acide acét. = 0.05515 norm.

temps.	ac. acét. p. 50 c. c. m.	const.
0 h. 0 m.	20.40	
3 19	14.50	0.182
4 6	13.60	181
5 5	12.63	180
7 27	10.73	179
21 22	5.80	179
		moy. 0.180

III. $\frac{3.6953}{4}$ CH_3I, comme ci-dessus. Dilution 80 de H, C et Br.; acid. acét. = 0.05515 norm.

temps.	ac. acét. p. 50 c. c. m.	const.
0 h. 0 m.	20.09	
5 9	15.0	0.198
7 30	13.50	196
21 18	8.45	194
		moy. 0.196

M.M. Hecht, Conrad et Brückner ont calculé leurs constantes d'une façon un peu différente de celle que j'ai suivie [1]); cependant le rapport qui existe entre nos nombres reste le même, ce qui résulte de la liste suivante:

Dilution.	H., C. et Br.	Steger.	Rapport.
20	0.04348	0.165	26.3
40	4724	180	26.2
80	5113	196	26.2

[1]) La méthode de calcul qu'ils ont suivie présente l'avantage que la valeur réciproque de leur constante indique le moment en secondes, où la réaction est passée à moitié.

Je considère donc comme bien établi, que des deux réactions, tout à fait analogues, l'une, à savoir la formation des éthers, est accélérée par la dilution, tandis que de l'autre, [la réaction entre l'orthodinitrobenzène et un alcoolate] la constante de la vitesse reste la même.

IV. *Influence de la présence d'un sel de sodium.*

L'on sait que l'augmentation des constantes de réaction par la dilution est expliquée, pour les solutions aqueuses, par la théorie de la dissociation électrolytique en admettant que ces réactions soient des réactions des ions, et que le nombre de ces ions augmente par la dilution. Il n'est pas nécessaire d'insister davantage ici sur tout ce qu'on peut citer en faveur de cette théorie. En acceptant que la formation des éthers soit une réaction à laquelle des ions prennent part, il faut la représenter par l'équation:

$$CH_3I + OCH_3 = CH_3OCH_3 + I$$

le méthylate seul étant dissocié en ions [1]), et le sodium ne prenant pas part à la transformation.

Or la théorie de la dissociation électrolytique exige également, que toute cause qui fait diminuer le nombre des ions réagissants, fasse diminuer aussi la constante de la réaction. L'addition d'un sel de sodium aurait cette influence, car en augmentant la concentration des ions de Na on fait diminuer celle des ions OCH_3, qui seuls entrent en réaction. La question se pose donc tout naturellement: quelle est l'influence d'un excès d'un sel de sodium sur la transformation d'un iodure et du dinitrobenzène par un alcoolate de ce métal?

Il est vrai que M.M. H, C. et B. s'étaient occupés déjà de l'influence d'un excès des deux produits de la réaction.

---

[1]) Je me suis convaincu que les iodures de méthyle et d'éthyle et les dinitrobenzènes en solutions alcooliques sont des non-électrolytes.

Ils avaient trouvé qu'aucune influence n'existe [1]). Leur expérience avait été exécutée pourtant avec des solutions demi-normales, (dilution 2), donc dans des circonstances où la dissociation électrolytique est encore si peu notable, que l'addition d'un excès de Na I ne saurait avoir d'influence perceptible. J'ai donc répété ces expériences avec la solution qui contenait les quantités de CH_3I et de $NaOC_2H_5$ de l'expérience I p. 32, donc correspondant à celles de la dilution 20 de H., C. et Br. J'ai fait trois déterminations avec des quantités croissantes de Na I.

L'expérience I p. 32, avait donné $k = 0.0165$. J'ai pris chaque fois 2.481 gr. CH_3I avec la quant. équiv. de $NaOC_2H_5$ dissous dans un ballon jaugé de 400 c. c. m.

Acid. acét. = 0.0976 norm.

a. Ajouté 0.7414 gr. Na I = env. 0.005 mol. sur 0.0175 mol. CH_3I.

temps.	ac. acét. p. 50 c. c. m.	const.
0 h. 0 m.	20.76	
1 46	15.69	0.0150
2 9	14.90	149
3 51	12.18	151
7 4	9.0	152
		moy. 0.0151

b. Ajouté 1.4 gr. Na I = 0.0093 mol. sur 0.0175 mol. CH_3I.

temps.	ac. acét. p. 50 c. c. m.	const.
0 h. 0 m.	19.84	
2 2	14.75	0.0146
2 45	13.50	147
3 31	12.38	147
4 31	11.57	146
6 42	9.30	146
		moy. 0.0146

[1]) Z. ph. Ch. V p. 290.

c. Ajouté 3 gr. Na I = 0.02 mol. sur 0.0175 mol. CH_3I.

temps.	ac. acét. p. 50 c. c. m.	const.
0 h. 0 m.	20.50	
1 42	16.00	0.0138
2 11	15.03	138
2 52	13.88	138
3 53	12.45	138
6 46	9.70	137
		moy. 0.0138

Les constantes s'abaissent par conséquent avec l'augmentation de la quantité de Na I; elles passent de 0.0165 à 0.0151, 0.0146 et 0.0138. Quoiqu'il ne soit pas encore prouvé que cet abaissement soit dû exclusivement à la diminution de la concentration des ions [1]) il est pourtant clair que le double fait de l'augmentation de la constante avec la dilution et son abaissement par la présence d'un sel de sodium est en concordance, du moins qualitativement, avec la théorie de la dissociation électrolytique.

L'application de cette même théorie peut aussi expliquer un point qui, au temps où M.M. H. C. et B. publiaient leurs recherches, paraissait inexplicable, et auquel j'ai déjà fait allusion (p. 24). Ils s'expriment comme il suit [2]): „D'après les expériences publiées par nous jusqu'ici [3]), il paraissait que la dilution n'eût aucune influence sur la vitesse de la formation des éthers. Nous avons prouvé que pour une

[1]) Pour pouvoir en juger il fallait connaître la conductibilité de l'alcoolate de sodium, non encore mesurée jusqu'ici. La conductibilité de Na I dans l'alcool éthylique absolu a été déterminée par M. Völlmer (Thèse, 1892. Halle) et par M. Kerler (Thèse, Erlangen 1884). D'après le résultat de plusieurs recherches il est assez probable qu'il n'existera pas de concordance aussi satisfaisante entre la conductibilité électrolytique et les constantes d'affinité que dans le cas des solutions aqueuses.

[2]) Z. f. ph. Ch. 5. 289.

[3]) ibid. 3. 450, 4. 273, 631.

quantité donnée d'alcoolate, la constante de réaction n'est altérée, si l'on fait varier, entre certaines limites les quantités actives des alkyles halogénés. Il a été démontré également, qu'on peut choisir un moment quelconque après le mélange des ingrédients pour commencer le calcul de cette constante, ou, ce qui revient au même, que la vitesse de la formation des éthers est indépendante de la circonstance que les solutions contiennent, soit p. e. $^4/_5$, soit $^1/_5$ des masses actives présentes au début. Cependant il résulte des expériences dont nous allons rendre compte, que les constantes d'affinité s'élèvent quand dès le commencement les masses actives sont diluées p. e. par deux ou cinq fois le volume d'alcool....."

„En ce cas cependant l'état des choses diffère un peu de celui où la concentration était plus élevée, p. e. $^1/_2$ norm., et est devenue $^1/_4$ ou $^1/_{10}$ n. par le seul fait que la formation de l'éther est procédée jusqu'à un certain degré; car alors, outre les ingrédients primitifs les produits de la transformation sont présents simultanément."

Or l'influence de la présence de ces produits de transformation, notamment de l'iodure de sodium, est rendue claire par la circonstance que ce sel, dissous dans l'alcool éthylique ou méthylique, d'après les mesures de MM. Vôllmer, Kerler et Carrara, est dissocié électrolytiquement à un degré assez considérable. En admettant que le degré de cette dissociation soit environ le même pour l'alcoolate et l'iodure de sodium [1]), il est clair que le nombre des ions de sodium ne changera pas notablement, et empêchera une dissociation plus considérable de l'éthylate de sodium par l'influence de la concentration diminuant graduellement.

Au contraire, en faisant une expérience avec des solutions plus diluées, la dissociation électrolytique sera plus notable dès

---

[1]) Carrara a trouvé pour le $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ du méthylate de sodium ($v = 18$) $= \frac{57.5}{74.5}$ et du Na I ($v = 16$) $= \frac{64}{90}$ (Gazz. chim. 26, I, 139.)

le commencement, et par ce fait la réaction sera accélérée.

La question qui se posait maintenant tout naturellement était celle-ci: quelle est l'influence d'un sel de sodium sur la vitesse de transformation de l'o-dinitrobenzène et l'alcoolate de sodium? Cette question avait été résolue déjà, pour ainsi dire en passant, lors de mes premières expériences. Car j'avais observé que le contenu des flacons, lors des déterminations à 25° dans l'alcool éthylique absolu dès un certain temps, commençaient à déposer une couche cristalline de nitrite de sodium, dont la solubilité dans l'alcool éthylique n'est pas si notable. [1]) Or cette cristallisation du nitrite est accompagnée nécessairement d'un changement de la concentration des ions oxéthyle. Cependant la constante de la vitesse de la réaction ne s'était pas altérée dans la durée de l'expérience. J'ai fait pourtant quelques déterminations spéciales à 25°, dans lesquelles j'ai ajouté un excès d'acétate de sodium ou de nitrite.

2.9147 gr. d'o-dinitrobenzène avec la quant-équiv. de $NaOC_2H_5$. Ajouté: 0.7 gr. d'acétate de sodium. Vol. 400 c. c. m.; ac. acét. = 0.0976 norm.

temps.		ac. acét. p. 50 c. c. m.	const.
0 h.	0 m.	21.10	
13	13	14.83	0.0259
15	22	14.14	259
19	24	13.06	257
22	59	12.27	254
33	31	10.14	261
70	14	6.48	260
			moy. 0.0259

L'expérience sans acétate de sodium avait donné pour résultat moyen 0.0260.

3.023 gr. d'o-dinitrobenzène avec la quantité équiv. de $NaOC_2H_5$; ajouté 1.02 gr. de nitrite de sodium. vol. 400 c. c. m. ac. acét. = 0.0947 norm.

[1]) Ce Rec. 11, 112.

temps.	ac. acét. p. 50 c. c. m.	const.
0 h. 0 m.	23.5	
14 2	15.8	0.0260
19 37	14	259
24 41	12.7	258
38 44	10	261
		moy. 0.0259

On voit par conséquent que la transformation de l'o-dinitrobenzène par l'alcoolate d'éthyle et de méthyle n'est influencée, ni par la dilution, ni par la présence d'un sel de sodium; elle serait donc indépendante du degré de dissociation électrolytique de l'alcoolate.

V. *Abrégé des résultats et conclusions.*

Cette étude a conduit aux résultats suivants:

1. Le paradinitrobenzène est substitué plus facilement par un oxyalkyle que l'orthodinitrobenzène [1]).
2. La réaction la plus lente est celle entre l'o-dinitrobenzène et le méthylate de sodium; celle qui passe le plus vite est la transformation du p-dinitrobenzène par l'éthylate de sodium.
3. Le coefficient de température est environ 2; elle est un peu plus grande pour le para- que pour l'o-dinitrobenzène.
4. Le rapport entre les constantes de réaction pour l'o- et le p-dinitrobenzène n'est pas le même vis-à-vis les deux alcoolates; pour l'éthylate il est de 1 : 8.1 à 9.5, pour le méthylate de 1 : 2.6 à 3.6.
5. Le rapport entre les constantes de réaction du méthylate et de l'éthylate vis-à-vis de l'o-dinitrobenzène est de 2 : 3, et diffère de celui pour le p-dinitrobenzène qui

[1]) Voir la note précédente.

est de 1 : 5. Ces rapports ne varient pas sensiblement avec la température.

6. Les constantes de la transformation de l'o-dinitrobenzène par les deux alcoolates ne se changent ni par dilution, ni par addition d'un sel de sodium ($NaC_2H_3O_2$ et $NaAzO_2$).
7. Dans la réaction de la formation des éthers ces constantes augmentent avec la dilution (Hecht, Conrad et Brückner) et diminuent par l'addition d'un sel de sodium (Steger).

Voilà donc un résultat fort intéressant: de deux réactions tout à fait analogues, d'une part la substitution par oxyalkyle, d'un halogène lié au carbone, d'autre part la substitution par un même oxyalkyle d'un groupe nitro également lié au carbone, la première dépend de (ou en tout cas subit) l'influence du degré de la dissociation électrolytique de l'alcoolate, l'autre n'en dépend pas.

Amsterdam, Décembre 1898.

Laboratoire de chimie organique de l'université.

P. S. Je vais faire continuer ces recherches par d'autres élèves du laboratoire. Le résultat inattendu constaté par M. Steger, rend plus intéressant encore la poursuite d'études de cette sorte. Ainsi la question se pose, si la substitution d'un halogène lié au noyau benzénique (p e. dans les corps halogenés-nitrés) est également indépendante de la dilution et de la présence d'un même ion métallique.

On pouvait être tenté d'admettre, que la réaction d'un dinitrobenzène avec un alcoolate est d'un tout autre genre que celle d'un iodure d'alkyle, et accepter p. e. que l'alcoolate s'unit d'abord au groupe AzO_2 par addition et qu'à cette addition les molécules non discocieés prennent part exclusivement. Cependant dans ce cas il faudrait tout aussi bien, que la vitesse subisse l'influence du degré de la dissociation électrolytique, à cause de l'équilibre qui doit exister nécessairement entre le nombre des molécules dissocieés et non dissociées.

Il sera nécessaire de déterminer la conductibilité de l'éthylate de sodium et du nitrite de sodium en solutions alcooliques.

L. D. B.

Influence de l'eau sur la vitesse de transformation de l'orthodinitrobenzène par le méthylate et l'éthylate de sodium,

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET ALPH. STEGER.

Il y a un assez grand nombre d'observations qui prouvent que des quantités relativement petites d'eau, peuvent exercer une influence très-curieuse et notable sur les propriétés des alcools méthylique et éthylique, observations qui ont trait e. a. à la solubilité et à la conductibilité électrique de solutions. La solubilité p. e. des vitriols ordinaires dans l'alcool méthylique est notablement diminuée par l'addition de très petites quantités d'eau [1]). M.M. HOLLEMAN et ANTUSCH ont démontré [2]) que pour quelques substances comme p. e. l'acétanilide, le 1. 4. acéttoluide, le benzamide, la solubilité dans l'alcool éthylique s'élève d'abord par l'addition d'un peu d'eau jusqu'à une certaine valeur, pour s'abaisser ensuite. M. CARRARA a établi, en affirmant les observations de M.

---

[1]) LOBRY DE BRUYN, ce Rec. 11, 112. Ces observations ont été étendues depuis pour le vitriol de nickel, par des déterminations de solubilité dans l'alcool méthylique absolu jusqu'à l'eau pure. Pour la combinaison $NiSO_4 . 3 H_2O . 3 CH_4O$ cette solubilité diminue d'abord jusqu'à l'alcool de 95 p. 100, puis elle s'élève.

[2]) Ce Recueil 13, 276.

Kablukow [1]), que l'addition d'une très petite quantité d'eau à la solution d'acide chlorhydrique gazeux dans l'alcool méthylique fait diminuer considérablement la conductibilité électrique, tandis qu'une quantité plus notable la fait monter. Ainsi il a trouvé pour des dilutions à peu près égales ($v = \pm 18$):

alc. méthyl. de	100	p. c.	$\mu = 106.4$
	99.9	„	„ = 98.6
	99	„	„ = 76
	98.43	„	„ = 72.4
	97.55	„	„ = 68.7; ce dernier nombre étant le minimum [2]).

Une influence très intéressante du milieu alcool-eau sur la vitesse d'une réaction a été étudiée récemment par M.M. Walker et Hambly [3]) et Walker et Kay [4]) dans leurs recherches sur la vitesse de formation de l'urée. Après que les premiers eussent établi que cette formation de l'urée de l'isocyanate d'ammoniaque est une réaction entre les deux ions H_4Az et $CAzO$, W. et K. ont trouvé que l'addition d'alcool augmente considérablement la vitesse de cette transformation, de sorte que dans l'alcool absolu sa constante est environ 100 fois plus grande que dans l'eau, tandis que la

---

[1]) Z. phys. Ch. 4, 429.

[2]) Gazz. Chim. 26, I, 168; 27, I, . M. Carrara est d'opinion qu'il est probable que la dissociation électrolytique de l'eau dans l'alcool méthylique, par le fait qu'elle a un ion de commun avec l'acide chlorhydrique, peut diminuer la dissociation de ce dernier corps, et expliquer jusqu'à un certain degré la diminution de la conductibilité. Cependant il faut mettre en ligne de compte que cette dissociation est excessivement faible d'après les recherches fort minutieuses faites par M. C. lui-même, tandis que la diminution dans le cas du HCl est très notable, mais au contraire très peu notable avec la potasse ou la soude. Il s'agirait donc plutôt d'une sorte de combinaison entre l'eau et l'acide chlorhydrique.

[3]) J. Chem. Soc. 1895. 746.

[4]) l. c. 1897, 489; Walker et Appleyard, ibid. 1896, 193.

conductibilité s'élève aussi graduellement. M. H. Goldschmidt [1]), dans un travail sur la vitesse de l'estrification de plusieurs acides par l'alcool sous l'influence accélératrice de l'acide chlorhydrique, attribue la diminution considérable que subit la constante de la vitesse par l'addition d'eau, à une influence du milieu qui a changé [2]).

Il serait donc d'un certain intérêt d'examiner l'influence de l'eau sur la vitesse de transformation des dinitrobenzènes, qui pour les alcools méthylique et éthylique absolus, a été étudiée par l'un de nous [3]). Au commencement de cette étude le seul but était l'examen de l'influence de petites quantités d'eau; cependant lorsqu'il avait été établi que, même dans les alcools dilués de 10 à 15 p. 100 d'eau, on obtient encore des constantes très suffisantes, nous avons poursuivi nos expériences jusqu'à la limite que posait la solubilité du dinitrobenzène, à savoir jusqu'à l'alcool de 50 p. 100.

Le phénomène que les constantes de réaction continuaient à exister est le premier qui, lors de cette étude, nous ait frappés. Car on devait s'attendre plutôt à rencontrer l'existence simultanée de plusieurs réactions. N'est-il pas admis généralement que l'alcoolate de sodium (ou de potassium) est décomposé, du moins en partie, par de petites quantités d'eau, en hydrate et alcool? Eh bien, la présence d'hydrate de sodium engendrerait nécessairement la formation du nitrophénol, qui s'emparerait d'une autre molécule d'hydrate ou d'alcoolate, pour former le nitrophénolate de sodium. La concentration de la base diminuerait p. c. plus vite que la substitution seule du groupe AzO_2 l'exige. Enfin, comme les vitesses de substitution de ce groupe, par oxyalkyle et par hydroxyle, ne seraient certainement pas les mêmes, on

---

[1]) Ber. 28, 3222.

[2]) Voir aussi: Ostwald, J. pr. Ch. 28, 463.

[3]) Alph. Steger, dans le mémoire précédent.

pourrait aussi prévoir encore un changement continuel de l'équilibre de la réaction:

$$NaOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows NaOH + C_2H_5OH.$$

de sorte qu'à priori l'existence d'une constante de réaction, en présence d'une quantité un peu notable d'eau, semblait exclue.

Cependant nous avons rencontré des constantes de substitution d'une exactitude suffisante, même avec un alcool de 50 p. 100. On verra dans ce qui suit que la cause de ce phénomène est due au fait inattendu que la majeure partie du sodium, dans les alcools dilués est présente sous forme d'alcoolate.

Une seconde conclusion intéressante, qu'on peut tirer de la série de déterminations qui a été faite, est celle-ci: que l'eau fait monter la vitesse de substitution dans l'alcool méthylique, tandis qu'elle la fait baisser dans l'alcool ordinaire.

Nous venons de remarquer que nos expériences ont été étendues jusqu'à la limite de solubilité du dinitrobenzène dans l'alcool dilué. Cette solubilité décroissante nous a forcés d'une part à mettre fin à nos expériences après avoir achevé celles faites avec les alcools de 50 p. 100 [1]), d'autre part à les limiter à l'orthodinitrobenzène seul, l'isomère étant de beaucoup moins soluble.

D'abord nous avons fait quelques déterminations de solubilité dans les deux alcools dilués, qui se rattachent à celles publiées il y a quelques années par l'un de nous [2]), qui avait trouvé pour 100 gr. du dissolvant à 20°:

alcool méthyl.	ortho:	3.3 gr.,	para	0.69 gr.
„ éthyl.	„	1.9 „	„	0.4 „

---

[1]) Voir cependant p. 67, 68 et pour la réaction de la formation des éthers un mémoire prochain.

[2]) Lobry de Bruyn, ce Rec. 11, 156.

Voici le résultat de ces expériences:

orthodinitrobenzène et alcool éthylique:

	p. c d'alcool en poids.	gr. sur 100 c. c m.
25°	50	0.148
	40	0.030
35°	42	0.38
	60.4	1.14
	80	2.02
50°	8	0.065
	23	0.051?
	42	0.716
	60,4	2.28
	71,3	3.0
75°	8	0,303
	23	0,307
orthodinitrobenzène et alcool méthylique:		
50°	14	0.096
	33	0.317
	58	1.324
	76	3.301
	93	7.16
paradinitrobenzène et alcool éthylique:		
75°	42	0 150
	60	0.361
	80	0.616
paradinitrobenzène et alcool méthylique:		
50°	42	0.102

Comme la limite extrême qui permet encore une expérience exacte était donnée par une concentration de 1.5 gr. de dinitrobenzène p. L. (en prenant pour chaque expérience 100 c. c, m.), on voit qu'en opérant à la température de 25° il n'était pas possible d'aller plus loin que jusqu'à un alcool éthylique de 50 p. 100. Il en était ainsi en ce qui concerne l'alcool méthylique, car quoique la solubilité

dans cet alcool à l'état pur de tous les deux dinitrobenzènes, soit presque deux fois plus notable que dans l'alcool ordinaire, nous avons établi que pour les alcools à 40 et 50 p. 100 les solubilités deviennent à peu près égales.

Donc il est clair que, si l'on voulait dépasser la limite d'un alcool de 50 p. 100, il faudrait opérer à une température plus élevée, et même pour pouvoir aller jusqu'à l'eau pure, à une température de 60° à 70°. Il eût été fort intéressant de pouvoir compléter la série jusqu'à l'eau parce que les deux séries dans les alcools méthylique et éthylique, qui s'éloignaient l'une de l'autre en partant d'une teneur en alcool d'environ 88 p. 100 [1]), devaient nécessairement se rapprocher à partir d'un certain point pour devenir identiques pour l'eau pure. Et la question à résoudre était celle-ci: quel est le titre des deux alcools où les constantes commencent à s'élever ou bien à s'abaisser jusqu'à celle pour l'hydrate de soude?

Cependant la poursuite de l'étude à des températures si élevées que 60° à 70° pour des solutions alcooliques, qui de plus contenaient de l'alcoolate, présentait de graves difficultés, en partie du moins insurmontables par le fait, que l'éthylate de sodium à ces températures [qui devaient durer plusieurs jours, jusqu'à une semaine même] commençait à se colorer en jaune. Ceci rendait difficile les titrages et, ce qui était plus grave, rendait impossible les déterminations par voie colorimétrique du nitrophénolate formé. Quoique peut-être nous eussions pu étendre encore ces recherches jusqu'aux alcools de 45 ou 40 p. 100, nous nous en sommes abstenus parce que, comme on le verra dans un mémoire prochain, la réaction de la formation des éthers, notamment celle à laquelle prend part l'iodure de méthyle, a pu être étendue plus loin, même jusqu'à l'eau pure.

Le paradinitrobenzène, dont la solubilité dans les alcools absolus est déjà quatre à cinq fois plus petite que celle de

---

[1]) Voir la figure p. 55.

son isomère, ne se prêtait pas non plus, pour cette raison, aux expériences dans les alcools aqueux. Nous avons donc opéré seulement avec l'orthodinitrobenzène et avec les alcools méthylique et éthylique.

La méthode suivie était la même que celle du mémoire précédent, avec cette différence que, pour chaque expérience outre le titrage de la quantité de la base, la quantité du nitrophénolate fut dosée. La coloration jaune intense de ce sel rendait possible de faire cette détermination par voie colorimétrique; des expériences spéciales avec des solutions dans les alcools aqueux avaient prouvé que ces dosages étaient très exacts.

Ces expériences spéciales, faites avec le colorimètre de Wolff, avaient eu pour résultat, que la solution de 1 m.gr. du phénolate de soude pur dans 100 c. c. m. d'eau avait la même teinte que celle dans 10 c. c. m.; tandis que pour 2 m.gr., dissous dans 100 c. c. m., une différence de 5 c. c. m. = 0.1 m.gr. [correspondant à une hauteur de la couche de 8 m.m.] était encore à peine perceptible. L'exactitude est par conséquent plus grande pour les solutions très diluées, contenant 1 m.gr. ou moins par 100 c. c. m. Il avait été établi ensuite que la présence de l'alcool éthylique ne gênait pas perceptiblement, mais qu'au contraire dans l'alcool méthylique un poids connu du phénolate faisait naître une couleur moins intense que dans l'eau. Si l'on prenait par exemple 1 c. c. m. d'une solution de 0.1 gr. dinitrophénolate de sodium p. L., et qu'on ajoutait 99 c. c. m. d'eau ou 99 c. c. m. d'alcool méthylique, on pouvait se convaincre qu'une couche de 70 c. c. m. de la solution aqueuse avait la même teinte jaune que les 100 c. c. m. de la solution méthylalcoolique [1]).

Pour cette raison nous avons toujours fait des déterminations comparatives avec des solutions, contenant un poids

---

[1]) Il est clair que ce phénomène est dû à une différence du degré de dissociation électrolytique du sel dans les deux dissolvants.

connu de nitrophénolate, dissous dans un alcool méthylique aqueux du même titre que celui de l'expérience dont il s'agissait. Quand il fallait diluer les solutions, nous nous sommes servis d'une solution très diluée de soude. De cette façon la décomposition du phénolate par l'acide carbonique de l'air (fait constaté depuis le commencement de nos expériences et remarqué aussi par M.M. Monnet et Benda, Bull. 19. 688) fut évitée.

Les solutions d'alcoolate de sodium aqueuses ont été préparées, soit en partant de l'alcoolate pur dilué par de l'alcool aqueux, soit en dissolvant le sodium dans l'alcool dilué. Il est à remarquer qu'on peut dissoudre le sodium dans un alcool contenant jusqu'à 30 p. 100 d'eau, sans que le métal s'enflamme; avec l'alcool méthylique aqueux il faut être plus prudent, de sorte que nous avons préféré diluer le méthylate de sodium absolu.

Comme dans le cours de chaque expérience le titrage et le dosage colorimétrique demandaient un flacon à part, nous avons doublé le nombre de flacons et pris chaque fois 12 ou 14; pour les expériences avec les alcools de 50 p. 100 nous avons dû prendre pour chaque flacon 100 c. c. m. de la solution, à cause de la faible solubilité.

Pour l'alcool éthylique nous avons expérimenté avec des alcools de 98, 96, 94, 92, 90, 80, 70, 60 et 50 p. 100, et commencé avec les dosages colorimétriques dès l'alcool de 90 p. 100; pour les alcools de 92 à 100 la quantité de nitrophénolate formé peut être négligée. Avec l'alcool méthylique les expériences ont été faites avec les alcools de 98, 90, 80, 70, 60 et 50; les dosages colorimétriques du nitrophénolate, qui du reste ne se forme qu'en quantité minime, ont commencé à partir de l'alcool de 80 p. 100.

Voici les résultats pour les deux alcools dilués; pour l'alcool éthylique absolu l'un de nous a donné déjà pour k à 25°, 0,0260 et pour l'alcool méthylique 0,0169 [1]).

---

[1]) Voir le mémoire précédent de M. Alph. Steger.

La température pour toutes les expériences a été de 25°. Le titre des alcools est en poids.

Alcool éthylique. Temp. 25°.

Alcool de 98 pour 100.

a. 3.1136 gr. de dinitrob. p. 400 c. c. acide acét. = 0.110 norm.			b. 2.0864 gr. de dinitrob. p. 400 c. c. acide acét. = 0.115 norm.		
temps.	ac. acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	20.08		0 h. 0 m.		
7 13	16.32	0.0240	13 23	12 94	0.0248
10 39	15.00	239	17 20	11.90	248
14 12	13.80	241	22 8	10.95	242
21 18	12.00	238	29 42	9.80	233
31 28	10.00	241	38 5	8.65	233
	moy. = 0.0240			moy. = 0.0241	

Alcool de 96 pour 100.

a. 2.9368 gr. de dinitrob. p. 400 c. c. acide acét. = 0.115 norm.			b. 1.4608 gr. de dinitrob. p. 400 c. c. acide acét. = 0.0453 norm.		
temps.	ac acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	18.47		0 h. 0 m.	23.52	
17 17	12.30	0.0228	40 1	14·87	0.0227
22 6	11.29	226	87 27	10.50	227
38 5	8.88	223	149 52	7.50	223
73 14	6.00	223	208 2	5.90	225
	moy. = 0.0225			moy. = 0.0225	

Alcool de 94 pour 100.

a. 3.2616 gr. de dinitrob. p. 400 c. c. acide acét. = 0.110 norm.			b. 2.9368 gr. de dinitrob. p. 400 c. c. acide acét. = 0.115 norm.		
temps.	ac. acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	21.10		0 h. 0 m.	18.56	
4 27	18.53	0.0211	13 22	13.53	0.0217
7 7	17.40	210	17 16	12.60	214
10 52	16.00	210	20 8	11.60	212
17 23	14.00	209	38 6	9.25	206
	moy. = 0.0210			moy. = 0.0212	

Alcool de 92 pour 100.

a. 2.9368 gr. de dinitrob. p. 400 c. c. acide acét. = 0.115 norm.			b. 1.5104 gr. de dinitrob. p. 400 c. c. acide acét. = 0.0453 norm.		
temps.	ac. acét.	const.	temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	18.67		0 h. 0 m.	24.00	
17 29	12.80	0.0204	88 34	11.08	0.0202
22 6	11.94	198	107 52	10.00	199
29 53	10.60	198	126 48	9.00	198
38 15	9.60	192	156 28	8.00	196
	moy. = 0.0198			moy. = 0.0199	

Alcool de 90 pour 100.

a. 5.5886 gr de dinitrob. p. 720 c. c. acide acét. = 0.110 norm.				b. 2.7072 gr. de dinitrob. p. 720 c. c. acide acét. = 0.0153 norm.			
temps.	ac. acét.	mgr. de nitro-phén. de soude.	const.	temps.	ac. acét.	mgr. de nitro-phén. de soude.	const.
0 h. 0 m.	20.40			0 h. 0 m.	24.00		
4 5	18.50	0.67	0.0186	93 7	11.08	1.8	0.0192
6 41	17.39	1.00	191	113 0	10.00	2.0	190
10 57	15.94	1.8	189	144 37	8.80	2.2	183
22 48	13.00	2.5	185	209 11	6.70	2.5	189
29 42	11.50	3.1	193			moy. = 0.0189	
		moy. = 0.0190					

Alcool de 80 pour 100.

a. 3.0657 gr. de dinitrob. p. 720 c. c. acide acét. = 0.0551 norm.				b. 2.664 gr. de dinitrob. p. 720 c. c. acide acét. = 0.0453 norm.			
temps.	ac. acét.	mgr. de nitro-phén. de soude.	const.	temps.	ac. acét.	mgr. de nitro-phén. de soude.	const.
0 h. 0 m.	22.57			0 h. 0 m.	23.85		
25 55	17.26		0.0159	54 0	15.5		0.0154
40 35	15.33	1.8	156	70 30	14.0		154
50 0	14.30	2.0	155	88 30	12.75	2.3	152
65 50	12.90	2.5	152	168 16	9.92	3.0	150
90 5	11.15	3.0	152	200 50	7.87	3.2	150
112 14	10.0	3.1	150			moy. = 0.0152	
		moy. = 0.0154					

Alcool de 70 p. 100.

a. 2.7388 gr. de dinitrob. p. 720 c. c. ac. acét. = 0.0453 n.				b. 2.8252 gr. dinitrob. p. 720 c. c. ac. acét. = 0.0551 n.			
temps.	ac. acét.	mgr. de nitro-phén. de soude.	const.	temps.	ac. acét.	m.gr. de nitro-phén. de soude.	const.
0 h. 0 m.	24.06			0 h. 0 m.	20.06		
72 72	15.10		0.0125	50 0	14.24	2.0	0.0123
88 47	13.85	2.7	127	65 28	13.00	2.2	124
123 58	12.00	3.3	124	87 35	11.67	2.8	123
143 50	11.05	3.5	124			moy. = 0.0124	
202 20	9.00	4	122				
		moy. = 0.0124					

Alcool de 60 p. 100.

a. 2.7316 gr. de dinitrob. p. 720 c. c. acide acét. = 0.0551 norm.				b. 2.1153 gr. de dinitrob. p. 720 c. c. acide acét. = 0.0453 norm.			
temps.	ac. acét.	mgr. de nitro-phén. de soude.	const.	temps.	ac. acét.	mgr. de nitro-phén. de soude.	const.
0 h. 0 m.	20.36			0 h. 0 m.	18.9		
33 19	16.20		0.0119	47 15	14.8		0.0114
46 38	14.97		116	70 57	13.46	1.5	110
56 35	14.07	2.3	117	98 35	12.25	1.9	107
70 30	13.32	2.7	112	123 3	11.10	2.1	110
94 11	12.00	3.1	110	150 1	10.40	2.5	106
120 6	10.77	3.4	110			moy. = 0.0110	
		moy. = 0.0114					

Alcool de 50 p. 100.

1.484 gr. de dinitrob. diss. dans un litre.
acide acét. = 0.0453.

temps.	ac. acét.	mgr. de nitro-phén. de soude. p. 100 c. c. m.	const.
0 h. 0 m.	18.90		
116 0	14.30		0.0108
163 61	13.13	2.0	104
212 0	12.00	2.4	105
258 42	11.25	2.8	102
380 36	9.50	3.1	101
			moy. = 0.104

100 c. c. m. furent titrés chaque fois.

Alcool Méthylique. Temp. 25°.

Pour l'alcool absolu la constante avait été trouvée déjà = 0.0169 [1]).

Alcool de 98 p. 100. 2.8912 gr. de dinitrob. p. 400 c. c.
ac. acét. = 0.110 n.

temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	18.70	
4 25	17.10	0.0171
20 58	12.88	173
24 2	12.35	171
45 36	9.40	173
		moy. = 0.172

Alcool de 90 p. 100.
3.3848 gr. de dinitrob. p. 400 c.c.
ac. acét. 0.115 n.

temps.	ac. acét.	const.
0 h. 0 m.	21.50	
19 59	14.77	0.0181
22 58	14.00	185
27 53	13.15	181
41 98	11.04	180
49 9	10.10	182
	moy. 0.0182	

Alcool de 80 p. 100.
4.068 gr. de dinitrob. p. 720 c. c.
ac. acét. 0.0551 n.

temps.	ac. acét.	mgr. de nitro-phén. de soude.	const.
0 h. 0 m.	29.43		
32 27	18.14		0.0197
45 10	15.77	0.6	197
55 4	14.30		197
70 26	12.54	0.7	196
93 47	10.50	0.8	197
		moy. = 0.0197	

[1]) Voir le mémoire précédent.

Alcool de 70 p. 100[1]) 2.8396 gr. de dinitrob. p. 720 c. c. ac. acét. 0.0551 n.				Alcool de 60 p. 100. 2.932 gr. de dinitrob. p. 720 c. c. ac. acét. 0.0551 n.			
temps.	ac. acét.	mgr. de nitro-phén. de soude.	const.	temps.	ac. acét.	mgr. de nitro-phén. de soude.	const.
0 h. 0 m.	20.7			0 h. 0 m.	21.14		
20 42	15.97		0.0209	23 43	15.27		0.0231
23 10	15.57		208	38 23	13.14		227
37 44	13.40	0.36	210	62 57	10.67	0.51	223
62 18	10.93	0.50	209	101 13	8.9	0.67	223
87 25	9.25	0.58	207	162 4	6.00	0.80	223
159 15	6.18	0.75	212	205 50	5.02	0 90	223
215 20	5.07	0.77	209			moy. = 0.0225	
		moy. = 0.0209					

Alcool de 50 p. 100. 1.446 gr. de dinitrob. p. Litre.
ac. acét. = 0.0453 n.

temps.	ac. acét.	mgr. de nitrophénol. de soude p. 100 cM³.	const.
0 h. 0 m.	18.17		
49 13	13.90		0.0252
65 57	12.88		246
90 16	11.64	0.32	250
114 93	10.68	0.36	248
142 0	9.63	0.43	252
			moy. = 0.0249

Le titrage avait lieu avec 100 c. c.

[1]) La quantité de nitrophénolate de soude se laissait évaluer ici en centièmes de mgr., parce que la solution de comparaison ne devait pas contenir plus de 0.5 mgr. p. 100 c. c.

En examinant ces listes on peut se convaincre aisément, que la constance des valeurs de k est parfaite pour l'alcool méthylique de toutes les concentrations, tandis que pour l'alcool éthylique un abaissemement lent est perceptible, du moins pour les alcools de 50 et 60 p. 100. Pour ceux-ci les différences entre le premier et le dernier nombre sont de 3 à 5 p. 100. [1]) La supposition se présente d'attribuer l'abaissement de la constante à la cause à laquelle nous avons déjà fait allusion, savoir à la disparation de soude qui fait naître du nitrophénolate de sodium. La quantité de ce sel, dont la formation se trahit par la coloration jaune de la solution, a pu être dosée très-exactement par voie colorimétrique. On voit d'un coup d'oeil que la quantité qui s'en était formée, même dans les alcools de 60 et 50 p. 100, est très petite. Pour l'alcool éthylique de 50 p. 100 elle est environ de 4 p. 100, car 0.1484 gr. de dinitrobenzène, présents dans les 100 c. c. m. de chaque flacon, ont donné, au moment où la réaction était à moitié passée, 0.0031 gr. de nitrophénolate; pour l'alcool méthylique de 50 p. 100 la quantité en est environ sept fois plus petite. L'on voit par conséquent que pour ce dernier alcool, même quand il est dilué avec son propre poids d'eau, la quantité de soude formée du méthylate par l'action de l'eau est très-petite, et la réaction entre le dinitrobenzène et la soude caustique peut être négligée.

Il n'en est pas ainsi de l'alcool éthylique et la transformation de quelques pour cents du dinitrobenzène en nitrophénolate par la soude présente, explique tout à fait l'abaissement de la constante, parce que cette transformation ne demande pas une, mais deux molécules de la base, et en diminue p. c. peu à peu la concentration. La quantité du

---

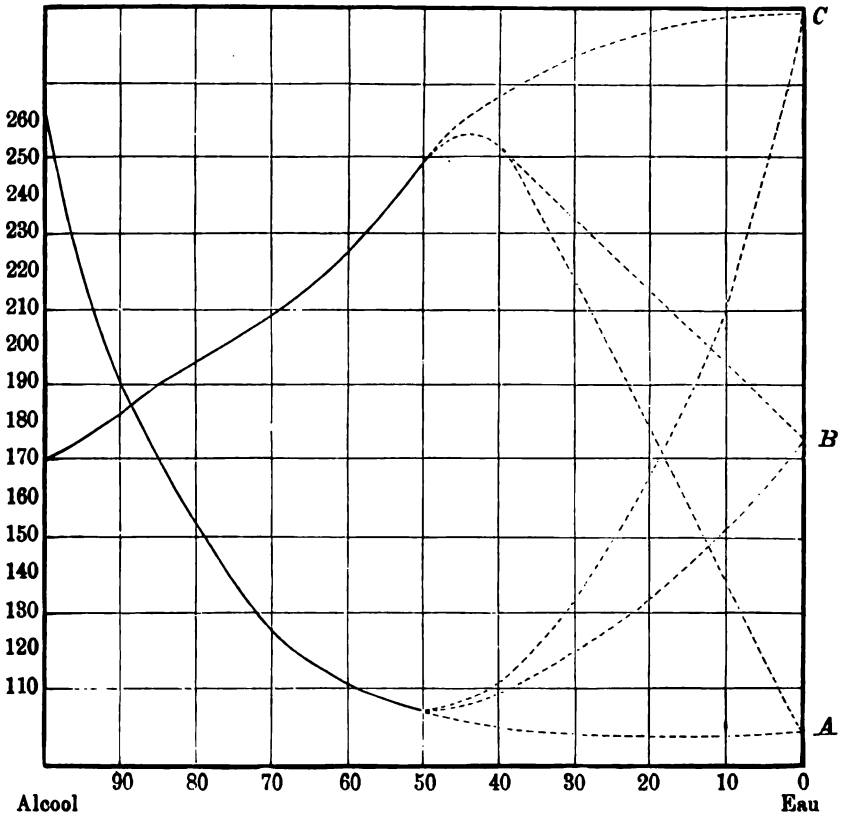
[1]) Quelques-unes des autres expériences présentent des différences de 2 a 3 p. 100. Cependant les moyennes pour k de la première et de la seconde expérience, faites pour chaque mélange d'alcool et d'eau, correspondent suffisamment entre elles.

nitrophénolate formé dans l'alcool de 50 p. 100 est d'environ 4 p. 100, et la diminution de la constante est du même ordre de grandeur.

Nous passons maintenant à une seconde conclusion très intéressante, qu'on peut tirer de notre série, à savoir que la constante dans l'alcool éthylique s'abaisse quand la teneur en eau s'élève, tandis que dans l'alcool méthylique c'est le contraire qui a lieu.

Voici un aperçu des nombres trouvés; ils sont en partie les moyennes de deux expériences:

Alcool éthylique.		Alcool méthylique.	
100 p. 100.	0.0260	100 p. 100.	0.0169
98 „ „	240	98 „ „	172
96 „ „	225	90 „ „	182
94 „ „	211	80 „ „	197
92 „ „	198	70 „ „	209
90 „ „	189	60 „ „	225
80 „ „	153	50 „ „	249
70 „ „	124		
60 „ „	112		
50 „ „	104		



Les courbes qu'on peut tracer au moyen de ces nombres sont représentées dans la figure ci-jointe. L'on voit que pour les alcools d'environ 88 p. 100 les vitesses de réaction sont égales. Les pointillées des courbes représentent schématiquement les trois directions possibles qu'elles auraient dû prendre, si les expériences avaient pu être étendues au delà de la concentration de 50 p. 100. Il va sans dire que, dès une certaine concentration, les courbes auraient dû s'approcher, pour se rencontrer dans un point de l'ordinate pour l'eau pure. Il est probable que ce point est situé vers A (voir p. 69)

On voit que pour l'alcool éthylique l'abaissement est le

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

plus notable pour les premiers pour cents d'eau; la présence de 2 p. 100 d'eau fait décroître la constante de 8 p. 100. Cet abaissement se ralentit de plus en plus comme la courbe et la liste suivante le font voir:

p. 100 d'alc.	100	90	80	70	60	50
const.	0.0260	189	153	124	112	104
diff.		71	36	29	12	8

Pour l'alcool méthylique il s'agit plutôt d'une élévation croissante de la constante. Il est vrai, que en groupant les nombres obtenus, il paraît que les constantes varient irrégulièrement:

p. 100 d'alc. méth.	100	90	80	70	60	50
const.	0.0169	182	197	209	225	249
différ.		13	15	12	16	24

Cependant, si l'on admet que la valeur pour 80 p. 100 renferme une faute de 1 p. 100 et devient par conséquent 195, les nombres montent d'une façon plus régulière:

13 13 14 16 24.

La supposition pour expliquer l'influence si différente de l'eau sur les deux alcools qui se présente en premier lieu c'est celle qui admet qu'il s'agit ici d'une influence du milieu. On connaît déjà plusieurs exemples de ces influences du dissolvant sur la vitesse d'une réaction. L'un de ceux, qui se rattache tout à fait au cas que nous avons étudié, c'est l'influence accélératrice très considérable qu'exerce l'alcool éthylique sur la vitesse de transformation de l'isocyanate d'ammonium en urée, examineé par M.M. Walker et Kay. [1]) Ces chimistes ont prouvé que cette transformation s'accélère de plus en plus à mesure que la quantité d'alcool éthylique augmente, de sorte que pour un alcool de 90 p. 100 la constante de réaction est presque cent fois plus grande

[1]) Ch. Soc. 1897, 489.

que pour l'eau. Ici il s'agit donc d'une influence qui se prononce dans le même sens que dans le cas du dinitrobenzène. Vu le résultat que nous avons obtenu, il serait fort intéressant de savoir de quelle façon l'alcool méthylique se comporte par rapport à la vitesse de transformation de l'isocyanate d'ammonium en urée. M. Ostwald a constaté [1]) que la présence d'alcool méthylique augmente considérablement la vitesse de décomposition de l'acétate d'éthyle par l'acide nitrique.

Les résultats obtenus par nous conduisent en troisième lieu à quelques considérations dont nous voulons nous occuper encore. D'abord se pose la question, si le rapport entre les quantités de nitrophénétol et nitrophénolate, formées dans les expériences avec les alcools éthyliques aqueux, nous apprend quelque chose sur la répartition du Na entre l'alcool et l'eau. Cette question conduit à une autre: quelle est la vitesse de réaction entre $C_6H_4(AzO_2)^2$ et $NaOH$ dans un milieu d'alcool-eau. Il se peut p. e. très bien, que cette réaction s'accélère par l'addition d'alcool éthylique, tout aussi bien que la transformation de l'isocyanate d'ammonium en urée.

Le calcul des résultats nous paraît conduire à une conclusion, qui mérite une étude ultérieure, et sur laquelle nous voulons appeller l'attention. On voit dans les listes que, pour les alcools éthyliques de 90 jusqu'à 50 p. 100, nous avons déterminé la quantité de phénolate qui s'est formé dans le courant de chaque expérience, simultanément avec chaque titrage. Cette détermination du nitrophénolate a été effectuée, comme il a été dit déjà, par voie colorimétrique. Cette méthode de dosage permet, pour les solutions diluées, une exactitude très grande.

On peut calculer maintenant pour chaque expérience, la relation entre les quantités de nitrophénétol et de nitrophénol, qui se sont formées pendant toute la durée d'une

---

[1]) J. Pr. Ch. 28. 463 (1883).

expérience. Ce calcul est simple; par le titrage on dose la quantité de la base restée intacte, et par le colorimètre la quantité de nitrophénolate [1]). Prenons p. e. l'expérience avec l'alcool éthylique de 50 p. 100.

Ac. acét = 0.0453 norm. Titre.	Titre au début = 18.9, Nitrophénolate formé de 0.1484 gr. de dinitrobenzène.
13.13	2.0 m.gr.
12.00	2.4 „
11.25	2.8 „
9.50	3.1 „

La quantité de base transformée est d'après le premier titrage 18.9 — 13.13 = 5.77 c. c. m. d'acide acét = 5.77 × 0.0453 × 167 = 45.7 mgr. de nitrophénétol + nitrophénolate [2]). Le poids de ce dernier est de 2.0 mgr. $= \frac{2 \times 139}{161} =$ 1.7 mgr. de nitrophénol (p. mol. = 139); la relation entre nitrophénétol (45.7 — 2 = 43.7 mgr.) et nitrophénol (1.7 mgr.) est donc = 26. Pour les trois autres titrages on calcule: 24, 23, 26; donc moyenne = 25 ou relation moléc. $= 25 \times \frac{139}{167} = 21$. Dans l'alcool éthylique de 50 p. 100 il s'est formé par conséquent sur 21 mol. de nitrophénétol une mol. de nitrophénol.

Or on verra dans les listes suivantes, que la relation entre les quantités des deux produits de la réaction reste constante pendant toute la durée d'une même expérience, et pour toute la série des alcools dilués.

---

[1]) Le titrage va jusqu'au nitrophénolate et accuse la quantité d'alcoolate et d'hydrate.

[2]) Les poids moléc. du nitrophénétol et du nitrophénolate (resp. 167 et 161) sont pris comme identiques; ceci est sans influence sur le résultat du calcul.

Alcool de 60 p. 100.

I. acid. acèt. = 0.05515 norm.

c. c. m.	nitrophénolate.	phénétol.	nitrophénol.	relation.
20.36				
14.07	2.3	55.6	2.0	28
13.32	2.7	64.8	2.3	28
12.00	3.1	73.9	2.6	28
10.77	3.4	84.9	3.0	28

II. acid. acét. = 0.0453.

18.90				
13.46	1.5	41.2	1.3	29
12.25	1.9	50.3	1.6	32
11.10	2.1	59.0	1.8	31
10.40	2.5	61.8	2.1	32

moyenne de I en II 29.5. relat. molec. 24.5

Alcool de 70 p. 100.

I. acid. acét. = 0.05515 norm.

c. c. m.	nitrophénolate.	phénétol.	nitrophénol.	relation.
20.06				
14.24	2.0	53.6	1.7	31
13.00	2.2	65.0	1.9	34
11.67	2.8	77.2	2.4	32

II. acid. acét. = 0.0453 norm.

24.06				
13.85	2.7	77.2	2.3	32
12.00	3.3	91.3	2.8	33
11.05	3.5	98.3	3.0	33
9.00	4.0	113.4	3.4	31

moyenne de I et II 32. relat. moléc. 27.

Alcool de 80 p. 100.

I. Acid. acét. = 0.05515				
c. c. m.	nitrophénolate.	nitrophénétol.	nitrophénol.	relation.
22.57				
15.33	1.8	66.7	1.5	43
14.30	2.0	76.2	1.7	44
12.90	2.5	89	2.1	41
11.15	3.0	105	2.6	40
10.00	3.1	116	2.7	42
II. acid. acét. = 0.0453				
23.85				
12.75	2.3	83.2	2.0	42
9.92	3.0	105	2.6	40
7.87	3.2	121	2.8	42
moyenne de I et II = 42.			relat. moléc. 35.	

Alcool de 90 p. 100.

I. acid. acet. = 0.110 n.				
c. c. m.	nitrophénolate.	nitrophénétol.	nitrophénol.	relation.
20.40				
18.50	0.67	35.0	0.58	59
17.39	1.0	55.4	0.85	63
15.94	1.8	82.1	1.5	54 ?
13.00	2.5	136.3	2.1	63
11.50	3.1	164.0	2.6	62
II. acid. acét. = 0.0453.				
24.00				
11.08	1.8	97.7	1.5	63
10.00	2.0	106.0	1.7	61
8.80	2.2	115.0	1.9	60
6.70	2.5	131.0	2.1	61
moyenne de I et II = 61.5.			relat. mol. 51.	

Donc sur une mol. de nitrophénol se sont formés:

dans l'alc. de	90	80	70	60	50 p. 100
env.	51	35	27	24.5	21 mol. de nitrophénétol.

On peut poser maintenant deux hypothèses en ce qui concerne la répartition du sodium entre l'alcool éthylique et l'eau. D'abord on pourrait émettre l'idée, que les quantités de nitrophénolate et de nitrophénétol formées indiquaient directement la relation entre les quantités d'hydrate et d'alcoolate de sodium, de sorte que p. e. dans l'alcool de 50 p. 100 sur vingt mol. environ de $Na\,O\,C_2\,H_5$ une molécule seulement de $Na\,O\,H$ serait présente. Cette supposition, quelque invraisemblable qu'elle paraisse, est pourtant parfaitement d'accord avec l'existence de constantes de réaction pour tous les alcools dilués, et avec la constance de la relation entre les quantités de nitrophénolate et de nitrophénétol pendant toute la durée d'une seule expérience. Quant aux vitesses des deux réactions, il est possible qu'elles ne diffèrent pas beaucoup; cette différence pourtant pourrait être encore assez notable sans qu'on s'en aperçût, vu la quantité relativement si minime de nitrophénolate qui prend naissance et l'influence restreinte qu'exerce p. c. sa formation sur la marche de la réaction principale.

La seconde hypothèse, qui au premier abord paraît de beaucoup plus probable, est celle, selon laquelle, on admettrait que non seulement les vitesses des deux réactions diffèrent entre elles pour chaque concentration de l'alcool mais qu'en même temps la quantité de $Na\,O\,H$ qui est présente serait beaucoup plus considérable que celle qu'on voudrait déduire de la quantité très petite de nitrophénol formé. Car la vitesse de formation de ce corps étant de beaucoup plus petite que celle du phénétol, il paraîtrait évident qu'il s'en forme une quantité moins notable; la réaction étudiée ne nous apprendrait donc rien sur la répartition du Na entre l'alcool et l'eau.

S'il en était ainsi il faudrait cependant que des constantes de réaction n'existassent pas, et que la réaction entre nitrophénol et nitrophénétol ne fût pas constante pendant le cours d'une seule expérience. Car la vitesse de la réaction de l'alcoolate étant p. e. pour l'alcool de 50 p. 100

tout au moins 20 fois plus grande que pour l'hydrate, il est clair qu'une certaine quantité de ce dernier se transformerait continuellement en alcoolate, enfin que l'équilibre de la réaction

$$NaOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons NaOC_2H_5 + H_2O$$

persistât. La concentration de l'alcoolate de sodium diminuerait donc moins vite qu'au cas où la formation du nitrophénétol seule serait en jeu, et les coefficients de rélation iraient continuellement en montant.

D'autre part la concentration de l'hydrate de sodium diminuerait à cause de l'influence simultanée de deux réactions: formation de nitrophénol et d'alcoolate. La relation entre nitrophénétol et nitrophénol ne saurait être constante, mais s'agrandirait, parce que la quantité de ce dernier corps n'augmenterait pas d'une façon régulière, mais de plus en plus lentement.

Il nous paraît par conséquent, que la persistance de constantes de réaction et de la constance de la relation entre les deux produits, pour chaque expérience et pour les différents alcools aqueux, peut être citée en faveur de la conception qui admet, que les vitesses de substitution pour les deux réactions pour chaque mélange d'alcool et eau (jusqu'à 50 p. 100) ne diffèrent en tout cas pas beaucoup. Elles varient avec la composition du milieu, celle de l'alcoolate diminue par l'addition d'eau, celle de la soude s'accélère probablement par l'addition d'alcool, tout aussi bien que la transformation de l'isocyanate d'ammonium en urée. Et les quantités relatives de nitrophénétol et -phénol nous indiquaient de quelle façon le sodium s'était réparti entre l'alcool et l'eau.

Jusqu'ici nous n'avons pas parlé de l'alcool méthylique, parce que la quantité de phénolate qui s'est formé même dans l'alcool de 50 p. 100 est extrêmement petite; on peut calculer que pour ce dernier mélange sur env. 150 mol. de nitroanisol ne s'est formé qu'une seule mol. de nitrophénol.

Cette minime fraction est cause, qu'on ne puisse dire avec le même degré de certitude que dans le cas de l'alcool éthylique, qu'une constance persiste entre les quantités de nitroanisol et -phénol dans le courant d'une seule expérience. Ainsi l'on calcule:

	alcool méth. de 50 p. 100		
relat. en poids:	175, 181, 173, moy.: 176,	relat. moléc.	146
	alcool méth. de 60 p. 100		
„ „ „	218, 200, 208, 200, moy.: 206,	„ „	170
	alcool méth. de 70 p. 100		
„ „ „	216, 208, 210, 210, 218, moy.: 212	„ „	176
	alcool méth. de 80 p. 100		
„ „ „	246, 257, 249, moy.: 250	„ „	209

Donc sur une mol. de nitrophénol se sont formés:

dans l'alc. de	80	70	60	50	p. 100
env.	209	176	170	146	mol. de nitroanisol.

On voit que pour l'alcool méthylique aqueux la relation entre les quantités des deux produits est environ sept fois plus grande que pour l'alcool éthylique.

Le sodium est lié plus fortement à l'oxyméthyle qu'à l'oxyéthyle; ceci résulte des expériences de M.M. Hecht, Conrad et Brückner et de celles de l'un de nous [1]); cette forte liaison persiste également par rapport à l'eau qui, ajoutée au poids égal de méthylate de sodium (avec 0.5 à 0.25 gr. Na p. L.), n'en transforme qu'une quantité très petite en hydrate de sodium. Si l'on voulait admettre que cette quantité d'hydrate soit beaucoup plus notable, nous voulons appeler l'attention sur le fait remarquable, que dans les solutions éthylalcooliques la quantité de nitrophénolate formé est de beaucoup plus notable que dans celles dans l'alcool methylique, tandis qu'on s'attendrait plutôt à observer

[1]) Voir le mémoire précédent.

le contraire, parce que la vitesse de transformation avec le méthylate étant moins grande qu' avec l'éthylate, la soude pourrait transformer une quantité plus notable de dinitrobenzène. Toutefois on ne pourrait s'attendre à une différence tellement grande.

Nous voulons remarquer encore que les conclusions que nous avons tirées sur la répartition du Na entre l'alcool et l'eau, quelques probables qu'elles soient, demandent à être vérifiées par d'autres expériences, notamment par celles qui peuvent être étendues sur tout l'intervalle d'alcool et d'eau. Il est probable, que quelques réactions avec des anhydrides ou des chlorures de quelques acides aromatiques (qui présentent l'avantage de réagir plus vite avec la soude aqueuse que ne le fait le dinitrobenzène) se prêteront à l'étude ultérieure des questions qui se présentent ici. Il faut que la nature de ces réactions soit telle, qu'elle permette le dosage facile d'un des produits de la transformation; ceci n'était pas le cas pour la formation des éthers, que nous avons pu étudier pour les mélanges d'alcool et eau de 100 jusqu'à 0 p. 100 et dont nous rendrons compte plus tard.

Nous avons fait encore quelques expériences avec des solutions de soude caustique pure (de 98.5 p. 100) dans les deux alcools absolus. On pourrait émettre l'hypothèse que le $NaOH$, dissous dans les alcools, persiste tel quel. C'est ce qu'ont fait du reste M. Carrara [1]) et M. Gennari [2]). Le premier a déterminé la conductibilité électrique de $NaOCH_3$ et de $NaOH$, dissous dans l'alcool méthylique; le second a mesuré la vitesse de saponification de l'acétate d'éthyle et de méthyle par l'éthylalcoolate de sodium et comparé les résultats avec ceux qui avaient déjà été obtenus

[1]) Gazz. chim. 26. I, 139.
[2]) Z. phys. Ch. 19, 436.

avec la soude caustique, dissoute dans les deux alcools. Ces chimistes ont obtenus tous deux des résultats qui pour les alcoolates étaient différents de ceux qu'a donnés la soude.

Nous croyons pouvoir déduire de nos observations, que les chimistes italiens ont étudié chaque fois des réactions qui étaient presque identiques.

Voici nos résultats avec l'o-dinitrobenz. à 25°:

Na O H dans l'alcool éthyl. abs. Acid. acét. = 0,0983 n.

temps.	acid. acét.	const.
0 h. 0 m.	22.6 c. c. m.	
9 45	16.8	0.0265
23 28	12.5	259
30 50	11.0	256
48 10	8.55	256
64 2	7.0	261
		moy. 0.0259

Na O H dans l'alcool méth. abs. Acid. acét. = 0.0976 n.

temps.	acid. acét.	const.
0 h. 0 m.	23.86 c. c. m.	
12 15	18.50	0.0169
15 32	17.50	167
19 17	16.40	169
22 31	15.53	170
35 46	12.92	169
		moy. 0.0169

Pour les alcoolates purs il a été trouvé resp. 0.0261 et 0.0169.

Le nitrophénolate de sodium ne s'était pas formé sensiblement; de sorte que tout le Na O H s'était transformé en $Na\,O\,C_2\,H_5$ et $Na\,O\,C\,H_3$.

M. Carrara a trouvé pour la conductibilité spécifique de Na O H et de $Na\,O\,C\,H_3$ dans l'alcool méthylique absolu des nombres qui ne diffèrent pas beaucoup; pour Na O H μ_∞ était 71,8 pour $Na\,O\,C\,H_3$ 74.5. Il en conclut qu'il existe

une analogie dans la conduite des deux corps. Nous croyons que le nombre un peu plus petit, qu'il a trouvé pour le $NaOH$, peut être suffisamment expliqué par la présence des traces d'eau, qui se sont formées lors de la transformation de $NaOH$ en $NaOCH_3$, et qui étaient encore présentes dans la soude (0.2 p. 100).

M. Carrara lui-même a prouvé par des expériences exactes que de petites quantités d'eau abaissent considérablement la conductibilité de l'acide chlorhydrique dissous dans l'alcool méthylique. [1])

Quant aux expériences de M. Gennari, nous sommes d'avis qu'il a répété la même expérience en prenant la soude au lieu de l'alcoolate. Il est vrai qu'il donne comme résultat de ses observations des constantes qui sont différentes pour ces deux bases; cependant dans les deux expériences avec l'alcoolate de sodium il existe des différences entre les nombres qui vont jusqu'à 25 p. 100. (438 à 335 et 468 à 345), et qui font présumer l'existence d'une perturbation quelconque. [2]) De plus si l'on prend la moyenne des sept premiers chiffres de l'expérience avec l'acétate d'éthyle et l'éthylate de sodium (qui diffèrent notablement des autres chiffres), on en calcule un nombre (411) qui est identique à celui pour la soude caustique. [3])

---

[1]) Voir aussi Z. f. phys. Ch. 4. 429.

[2]) La question se pose si l'abaissement de la constante n'est pas dû à la formation simultanée d'éther, donc au changement du milieu, malgré la dilution très notable des solutions.

[3]) M. Carrara admet que l'ammoniaque, dissoute dans l'alcool méthylique, est présente sous forme de H_4AzOCH_3, cette combinaison, à cause de la conductibilité de sa solution, étant partiellement dissociée en ions H_4Az et OCH_3. Je puis citer en faveur de cette conception le résultat de mes expériences sur l'action de l'ammoniaque méthyl- et éthylalcoolique sur le paradinitrobenzène, publiées il y a quelques années (ce Rec. 13. 132). L'analyse du produit de la réaction, formé à env. 170°, a prouvé que la p. nitraniline et le p. nitranisol (ou phénétol) prirent naissance simultanément, et que l'augmentation de la concentration de l'ammoniaque dans l'alcool méthylique augmenta la quantité de

M.M. Ch. van Deventer et E. Cohen [1]) ont chauffé pendant 1 h. $^1/_2$ une solution de 2.4 gr. de Na et de 15 gr. d'iodure d'éthyle dans 100 c. c. m. d'alcool éthylique de 88 p. 100. Il n'ont trouvé que des traces d'éther; de ce résultat ils tirent la conclusion, qu'une solution de sodium dans un alcool de 90 p. 100 ne contient que des traces d'éthylate. Nous croyons que M.M. v. D. et C. auraient trouvé un autre résultat, s'ils avaient prolongé l'expérience p. e. pendant 1 à 2 jours. Ceci résulte d'une observation dont nous donnerons les détails dans un prochain mémoire, d'où résulte que, même avec un alcool de 50 p. 100 contenant du sodium dissous, on peut transformer la quantité équivalente d'iodure d'éthyle presque totalement en éther ordinaire; 32 gr. d'iodure nous ont donné env. 11.5 gr. d'éther au lieu de 15 gr.

Nous avons remarqué déjà, comme il était à regretter que nous ayons dû interrompre nos recherches au moment où nous étions arrivés aux alcools de 50 p. 100, surtout pour l'alcool méthylique, dont les constantes de réaction allaient encore toujours en s'élevant. Cependant nous avons pu étendre encore ces observations, en tant que nous avons établi pour les alcools plus dilués, combien des deux substances, nitrophénol d'une part et nitroanisol ou nitrophénétol d'autre part, prenaient naissance quand on faisait bouillir l'o-dinitrobenzène avec de la soude, contenant 40, 20 et 10 p. 100 des alcools. En examinant le résultat de ces

---

nitranisol, de sorte qu' env. $^3/_4$ se transformèrent en cette dernière substance et env. $^1/_4$ en nitraniline.

Il me paraît pourtant moins probable, vu les résultats que nous avons obtenus avec les alcoolates de sodium, d'admettre, comme le fait M. Carrara que, par l'addition d'une mol. d'eau à une solution méthylalcoolique d'ammoniaque, toute l'ammoniaque soit transformée en AzH_4OH et que la conductibilité que M. C. a mesurée soit celle de ce dernier corps, dissous dans l'alcool. Comme pour la soude il reste toutefois probable que du méthylate d'ammonium soit présent. L. d. B.

[1]) Z. phys. Ch. 14. 127.

expériences, on voit que pour l'alcool méthylique [même au cas où pas plus de 10 p. 100 de cet alcool, n'est présent] la formation du nitroanisol présente la réaction principale, tandis que l'alcool éthylique engendre encore la formation de quantités notables de nitrophénétol. Nous avons opéré avec des solutions, contenant les quantités de dinitrobenzène indiquées dans la liste avec la quantité équivalente de NaOH sur 500 c. c. m. Le dinitrobenzène ne se dissolvait que partiellement dans les solutions à 10 et 20 p. 100.

alc. méth.	p. d'ébull.	temps.	dinitrobenz.	nitroanisol.
40 p. 100.	81°	8 h.	3.03 gr.	2.7 gr. = env. 96 p. 100
20 „	89°	„	3.01 „	2.4 „ = „ 88 „
10 „	94°	16 „	3.0 „	2.0 „ = „ 70 „

alc. éthyl.	p. d'ébull.	temps.	dinitrobenz.	nitrophénétol.
40 p. 100.	86°	8 h.	3.2 gr.	2.0 gr. = env. 63 p. 100
20 „	92°	16 „	3.3 „	1.15 „ = „ 35 „

Il est à remarquer que, même avec une soude ne contenant que 10 p. 100 d'alcool méthylique, 70 p. 100 du dinitrobenzène se sont encore transformés en nitroanisol.

Il existe quelques observations de date antérieure, qui peuvent être citées en faveur de la conception, dès à présent bien prouvée nous semble t-il, qu'un alcali aqueux alcoolique contient de l'alcoolate. Il en est ainsi de la réaction bien connue, servant à la recherche de quantités même très petites d'alcool dans l'eau au moyen d'un alcali et de chlorure de benzoyle; l'explication la plus probable nous paraît celle qui admet, que l'alcali assez fort qu'on emploie forme de l'alcoolate ou plutôt des ions oxyéthyle, qui réagit avec le chlorure de benzoyle. La réaction SCHOTTEN-BAUMANN en général peut être interprêtée d'une façon analogue. [1])

[1]) Cette réaction se prêtera probablement à une étude ultérieure de l'action des alcoolates aqueux.

Nous voulons également appeller l'attention sur les travaux de M. R. Henriques sur la saponification des matières grasses au moyen d'alcali alcoolique, contenant de l'eau. [1]) Jusqu'ici on a généralement admis que la matière grasse est décomposée par le NaOH avec formation de savon, l'alcool jouant seulement le rôle de dissolvant. M. H. a prouvé que ce sont les esters éthyliques des acides gras qui se forment en premier lieu.

Nous avons déjà appelé l'attention sur le fait intéressant, que l'addition d'eau à l'alcool méthylique provoque une élévation de la constante de réaction, qui continue jusqu'à l'alcool de 50 p. 100, tandis que pour l'alcool éthylique c'est le contraire qui a lieu. Le fait que dans le dernier cas l'abaissement va de plus en plus en diminuant, joint à l'observation que dans les expériences avec les alcoolates bouillants très dilués (p. 69) il a fallu bouillir 8 à 16 h. avant que tout le dinitrobenzène eût disparu, rend probable la supposition que l'action entre le dinitrobenzène et la soude aqueuse pure marche assez lentement. Il est donc également très probable, que l'augmentation observée avec l'alcool méthylique passerait bientôt en un abaissement, s'il eût été possible de pousser plus loin les expériences.

Il s'agit ici d'une influence intéressante du dissolvant, influence observée distinctement et étudiée quantitativement pour la première fois par M. Menschutkin [2]), et puis par M. Carrara [3]); en même temps l'influence qu'exerce un dissolvant sur un autre dissolvant doit être remarquée. Que les particules d'alcool et d'eau réagissent les unes sur les autres, quand on mélange les deux liquides, cela se trahit par la contraction et le développement de chaleur. La conception la plus probable qui se présente est celle qui admet, que les particules des deux liquides, qui d'après plusieurs

---

[1]) Z. f. angew. Ch. 1898, 338, 697.
[2]) Z. ph. ch. 1. 627, 6. 41. Ber. 15. 618.
[3]) Gazz. Chim. 24, I, 170.

travaux récents, sont composées de quelques molécules chimiques (2 ou 3), se scindent en formant des complexes mixtes. L'influence que ces nouveaux complexes de molécules d'eau et d'alcool exercent sur le mouvement des atomes des molécules des substances en solution, a pour résultat que les vitesses de réaction sont changées.

La poursuite d'études physico-chimiques dans un milieu consistant en un mélange de deux liquides contribuera sans doute aussi largement à la connaissance des liquides constituants.

Voici le résumé des principaux résultats.

1. Pour la réaction entre l'orthodinitrobenzène et les alcoolates de sodium les coefficients de vitesse de réaction restent constants, en additionnant une quantité d'eau qui va jusqu'à 50 p. 100 de l'alcool.
2. L'addition d'eau fait diminuer la vitesse de réaction de l'éthylate de soude, et fait monter celle du méthylate.
3. Les quantités de nitrophénolate formées simultanément sont très-petites; pour l'alcool éthylique de 50 p. 100 elles ne s'élèvent qu'à 4 p. 100. Pour les alcools méthyliques dilués ces quantités sont d'env. 7 fois plus petites que pour les alcools éthyliques du même degré de dilution.
4. La relation entre les quantités de nitrophénolate et de nitrophénétol (ou nitranisol) reste constante pendant toute la durée d'une seule expérience, et pour tous les mélanges d'alcool et d'eau jusqu'à 50 p. 100.
5. Cette relation indique le partage du sodium entre l'alcool et l'eau. Dans le mélange alcool éthylique-eau de 50 p. 100, contenant du sodium, on trouve sur env. 20 mol. $NaOC_2H_5$ 1 mol. de $NaOH$. Pour l'alcool méthylique aqueux de 50 p. 100 cette relation est plus grande.

Amsterdam, Janvier 1899.

Laborat. de chim. organique de l' Univ.

Un dérivé ammoniacal du fructose,

PAR *M.* C. A. LOBRY DE BRUYN.

Le dérivé ammoniacal cristallisé du fructose (lévulose) est, contrairement aux dérivés correspondants des autres sucres, étudiés jusqu'ici [1]), une substance très stable; pour cette raison et parce que c'est un produit de transformation de la chitosamine (voir la note suivante) il présente un intérêt spécial. Il se forme moins vite que la d-glucosamine [2]) et le rendement en est beaucoup plus petit; aussi diffère-t-il des „osamines" quant à sa composition, par le fait que l'action de l'ammoniaque est accompagnée non seulement par la formation de deux molécules d'eau, mais également par la perte de deux atomes d'hydrogène. Il est donc en quelque sorte en même temps un produit d'oxydation.

Le fructose cristallisé [3]) pulvérisé se dissout très abondamment dans l'ammoniaque méthylalcoolique saturée (de 18 à 20 p. 100), même jusqu'à 8 à 10 gr. par 10 c. c. m.; il est encore assez soluble dans l'ammoniaque éthylalcoo-

---

[1]) Ce Rec. **14**, 98, 134; **15**, 81.

[2]) M. SJOLLEMA s'occupe à présent de l'étude de la d-glucosamine et du dérivé cristallin qu'on peut en préparer. Rec. **14**, 103, 104.

[3]) Obtenu par recristallisation dans l'alcool de 85 à 90 p. 100 de la „diabétine" de la fabrique de SCHERING à Berlin.

lique, ce que les autres sucres examinés jusqu'ici ne sont presque pas.

L'expérience démontrait que le rendement était meilleur, quand les solutions n'étaient pas trop concentrées. On dissout donc 100 à 150 gr. du sucre dans environ un $^1/_2$ L. d'alcool méthylique ammoniacal. Quelques-unes de ces solutions qui se colorent peu à peu en jaune-brun, commencent après quelques semaines à déposer lentement de petits globules transparents amorphes et durs; d'autres solutions ont donné par contre des feuillettes cristallines, se groupant en mamelons tandis que quelquefois l'on peut observer la présence des deux formes à la fois. La formation de ces dépôts n'avance que lentement; elle est favorisée, par l'accès lent de l'air, et par l'évaporation lente de l'excès de l'ammoniaque, phénomène probablement dû en partie au fait, que la formation du dérivé ammoniacal est accompagnée de la perte de deux atomes d'hydrogène. Le rendement n'est pourtant pas très notable; après quelques mois 100 gr. de fructose donnent env. 20 gr. de produit brut. Le liquide-mère est un sirop épais qui jusqu'ici n'a pas donné d'autres substances pures, cristallisées; il est inactif et ressemble beaucoup au glutose que nous avons trouvé M. Alberda van Ekenstein et moi comme produit de transformation du glucose, sous l'influence des alcalis; il contient aussi abondamment des sels ammoniacaux.

L'action de l'ammoniaque sur le fructose est accompagnée d'un changement notable du pouvoir rotatoire. Deux gr., dissous dans de l'ammoniaque éthylalcoolique dans un ballon de 25 c. c. m., ont donné dans le tube de 20 c. m.

après ±	1 h.	$\alpha =$	$-6° 30'$
„	17 h.	„	$-4° 50'$
„	8 j.	„	$-1° 56'$
„	21 j.	„	$-0° 4'$.

A la dernière observation la présence d'un dépôt très peu notable de globules transparents pouvait être constatée.

Le produit jaune ou jaune-brun, qui s'est formé, peut être purifié aisément par recristallisation dans l'eau, avec addition d'un peu de charbon animal. il est très facilement soluble dans l'eau chaude et peu soluble dans l'eau froide. On l'obtient ainsi sous forme de feuillettes minces, légères, blanches. On ne peut fixer un point de fusion bien distinct; il se noircit à 210° à 220°. L'analyse élémentaire a prouvé que la substance possède la formule $[C_6 H_9 Az O_4)$, et s'est formée par conséquent d'après l'équation;

$$C_6 H_{12} O_6 + Az H_3 = C_6 H_9 Az O_4 + 2 H_2 O + H_2.$$

0.225 gr. ont donné 0.3754 gr. CO_2 et 0.1223 gr. HO_2.
0.1994 „ „ „ 0.330 „ 0.1095 „ „
0.3007 „ „ „ 23.25 c.m.³ Az (à 17°, barom. 761.5).

	Trouvé: [1])		Calculé: p. $C_6 H_9 Az O_4$	p. $C_6 H_{11} Az O_4$
C	45.5	45.2	45.3	44.7
H	6.0	6.1	5.6	6.8
Az	9.0		8.8	

Une détermination du poids moléc. n'a pas encore été effectuée:

La substance est lévogyre; on calcule un $[\alpha]_D$ de —75° d'après les données suivantes: une solution aqueuse, contenant 0.400 gr. sur 100 c. c. donnait à 17° $\alpha = -0°.60$, donc $[\alpha]_D = -75°$ ($\pm$ 1.5) et 1 gr. dans les mêmes circonstances: $\alpha = -1°.60$ donc $[\alpha]_D = -80°$ ($\pm$ 1) (l — 200 m.m.) Une solution saturée à 15° contient 0.085 gr. par 10 c. c. m.

Elle n'a pas de propriétés basiques; elle est de beaucoup plus stable que les „osamines" des sucres, qui toutes perdent de l'ammoniaque par ébullition avec de l'acide dilué: la teneur en acide de 50 c. c. d'acide à $^1/_{10}$ norm. n'avait pas changé après une ébullition de 6 h. avec 0.180 gr. du corps.

---

[1]) Dans cinq autres analyses avec un produit un peu coloré, dont la teneur en carbone était un peu élevée, il a été trouvé pour l'hydrogène: 5.8, 5.8, 5.8, 5.8 et 6.0. Analyses de M. J. W. Dito.

Le nouveau produit ne fait pas naître d'osazone; la liqueur de Fehling est pourtant réduite à l'échauffement, le pouvoir réducteur étant environ de 40 p. 100 de celui du sucre interverti. L'amalgame de sodium le réduit également; le produit de réduction fait l'objet d'une étude ultérieure. L'acide nitreux ne réagit pas, un dégagement d'azote n'a pas lieu, de sorte que le groupe amido est absent.

Tétracétate.

L'on obtient un produit tétracétylé en opérant de la façon ordinaire, c'est à dire en ajoutant 2 gr. du dérivé ammoniacal du fructose à une solution bouillante d'un gr. d'acétate de soude sec en 10 c. c. d'acide acétique anhydre. Une réaction directe n'est pas perceptible; on fait bouillir pendant environ cinq minutes, puis l'on verse le tout dans 50 c. c. d'eau. Le dérivé acétylé se sépare sous forme de flocons cristallins blancs; on filtre et l'on épuise à quelques reprises avec un peu de chloroforme. Après distillation de ce dissolvant on recristallise dans de l'alcool à 50 p. 100. Le rendement est très satisfaisant; les 2 gr. ont donné 3.2 gr. Le point de fusion est de 174° [1]).

En voici l'analyse élémentaire:

0.2415 gr. ont donné 0.4528 gr. CO_2 et 0.1162 gr. H_2O.
0.2525 „ „ „ 0.4764 „ „ „ 0.1207 „ „

	Trouvé:		Calculé p. $C_6H_8Az_4(COCH_3)_4$
C	51.05	51.5	51.37
H	5.35	5.3	5.2

La détermination du nombre des groupes acétyle, d'après la méthode de M. Erwig et Königs [2]), a prouvé qu'il s'agit

---

[1]) L'emploi du $ZnCl_2$ au lieu de $C_2H_3O_2Na$ fait naître le même produit tétracétylé d'un p. d. f. de 174°; il est un peu moins pur.

[2]) Ber. 22, 1464.

bien réellement d'un produit tétracétylé. 0.1548 et 0.1574 gr. ont été bouillis pendant sept heures à réfrigérant ascendant avec 50 c. c. d'acide sulfurique à $^1/_{10}$ norm. Après refroidissement les liqueurs refroidies demandaient resp. 68.7 et 69.3 c. c. d'alcali décinormal. On calcule de ces chiffres 72.5 et 73.5 p. 100 d'acide acétique; la formule $C_6H_5AzO_4(COCH_3)^4$ en demande 73.4 p. 100.

Les deux solutions réunies ont été additionnées de 38 (18.7 + 19.3) c. c. de H_2SO_4 décinormal, puis évaporées lentement pour chasser l'acide acétique et le résidu séché. Les cristaux du sulfate de potasse contenaient les particules cristallines du dérivé ammoniacal du fructose, qui s'était formé de nouveau de son tétracétate; il fut reconnu à son aspect cristallin et à son point de décomposition de $\pm$ 220°.

Le produit tétracétylé est lévogyre; l'$[\alpha]_D$ d'une solution de 2.4 p. 100 dans du chloroforme est — 6°.7. Sa formation peut servir pour reconnaître et identifier le dérivé ammoniacal du fructose, parce que 0.1 à 0.050 gr. en suffisent pour la transformation en acétate.

Amsterdam, Déc. 1898.

Laboratoire de chimie organique de l'université.

La chitosamine libre,

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET W. ALBERDA VAN EKENSTEIN.

Les recherches que l'un de nous, partiellement en commun avec M. VAN LEENT [1]), a publiées sur les dérivés ammoniacaux cristallisés des sucres ont fait voir, que ces substances basiques sont très instables. Ils sont tous décomposés sous l'influence des acides, en sucre et ammoniaque, et ne donnent pas de sels; quelques-uns d'entre eux peuvent être recristallisés dans l'alcool méthylique, tout en se décomposant cependant en partie.

Le fait qu'au moment où ces recherches furent exécutées l'on n'avait pas encore réussi à obtenir la chitosamine libre (la base qui sous forme de chlorhydrate prend naissance quand on décompose la chitine des crustacées ou des insectes par de l'acide chlorhydrique [2]), fit naître l'idée que cette base, qui paraissait si instable, était comparable aux dérivés

---

[1]) Ce Rec. 14. 98, 134, 15, 81.

[2]) La base est également un produit de décomposition du „cellulose" de plusieurs champignons et de la chondrine. Voir e. a. WINTERSTEIN, Ber. 27, 3113; 28, 167, 1372; 29, 1392. GILSON, Ber. 28, 821. HOPPE SEILER, Ber. 27, 3329; 28, 82. v. WISSELINGH, Jahrb. f. wiss. Botanik. 1895, 619. Le nom de „glucosamine" est impropre et doit être abandonné.

ammoniacaux artificiels des sucres, tout en différant de ceux-ci par la propriété de former des sels.

Nos recherches souvent interrompues, ont été commencées il y a quatre ans environ [1]). Dans nos premières expériences nous avons tâché d'obtenir le sucre exempt d'ammoniaque, donc le chitose, dans un milieu exempt d'eau, en bouillant le chlorhydrate bien pulvérisé (5 gr.) avec une solution méthylalcoolique (± 100 c. c.) de la quantité équivalente de nitrite de soude (1.6 gr.) Nous étions bien étonnés de constater qu'aucun dégagement d'azote n'avait lieu, tandis qu'en solution aqueuse la base abandonne tout son azote sous forme de gaz. Le sel avait été décomposé cependant, car la solution qui, après une ébullition d'environ 2 h., s'était colorée en jaune-brun, abandonnait après quelques jours de petits globules apparemment amorphes, dont la quantité augmentait lentement. Ceux-ci, dissous dans de l'eau chaude, se transformaient en feuillettes cristallines, qui ont été reconnues comme identiques au dérivé ammoniacal du fructose, décrit dans la note précédente.

Il était assez probable, que le nitrite de soude n'eût pas réagi comme nitrite, mais s'était emparé seulement de l'acide chlorhydrique, de sorte que la substance cristalline devait être considérée comme un dérivé de la chitosamine libre. La vérité de cette conception fut prouvée par l'observation, qu'on pouvait employer tout aussi bien du méthylate (ou de l'acétate) de soude. Le rendement en globules, n'est pourtant que peu notable.

En répétant et en variant ces expériences nous avons pourtant réussi à obtenir la base libre cristallisée, inconnue jusqu'ici, en opérant à la température ordinaire dans un milieu exempt d'eau. On ajoute à 5 gr. du chlorhydrate

---

[1]) Dans la séance de l'Acad. roy. d. Sciences à Amsterdam du 2 Janvier 1897 nous avons publié nos résultats provisoires. Voir Ber. 31, 2476, M. Breuer (Ber. 31, 2193) s'est occupé aussi, indépendamment de nous, de l'étude de la chitosamine libre.

bien finement pulvérisé environ 50 à 75 c. c. d'alcool méthylique absolu pur, contenant un peu plus que la quantité équivalente de méthylate de sodium (0.534 gr. Na). En secouant lentement le sel se dissout en 5 à 10 min, et on obtient pendant quelque temps une solution tout à fait limpide. Celle-ci commence cependant bientôt à devenir trouble par la séparation du chlorure de sodium. Après environ $^1/_4$ d'h. on filtre dans un petit ballon d'Erlenmeyer. Dans quelques expériences le poids du NaCl fut trouvé égal à 50 à 70 p. 100 de la quantité calculée, le reste étant dissout dans l'alcool méthylique. Celui ci, abandonné à lui-même, commence bientôt à déposer lentement une croûte cristalline blanche qui est la base libre. La formation de ce dépôt est quelquefois très lente, ou bien des globules apparemment amorphes prennent naissance simultanément, tandis que la solution se colore en jaune.

Si l'on précipite la base par addition d'un peu d'éther sec, elle contient toujours des quantités assez notables (10 à 12 p. 100) de chlorure de sodium, dont on peut la débarrasser par des recristallisations dans l'alcool méthylique, comme il a été indiqué aussi par M. Breuer. La base cristalline blanche qui se dépose spontanément contient quelquefois des quantités minimes de chlorure de sodium; la présence de ce sel dépend des changements de température et de la quantité d'alcool. Elle fond indistinctement à 105°—110°. L'analyse élémentaire de deux échantillons provenant de préparations différentes a donné le résultat suivant:

0.1446 gr. ont donné			0.2164 gr. CO_2 et		0.0973 gr. H_2O.	
0.2335 „ „ „			0.3428 „ „ „		0.144 „ „	
0.166 „ „ „			0.249 „ „ „		0.115 „ „	
		Trouvé		Calculé pour $C_6H_{13}O_5Az$		
C	40.8	40.05	40.9		40.2	
H	7.4	6.9	7.4		7.25	

On peut également doser la base libre par titrage avec le méthylorangé ou le rouge de congo comme indicateurs.

Elle peut être transformée quantitativement en chlorhydrate cristallisé. Le $[\alpha]_D$ d'une solution aqueuse de 0.4 p. 100 $= + 44°$.

Les résultats que nous avons obtenus, en ce qui concerne la stabilité de la base, ne sont pas tout à fait d'accord avec ceux qui ont été communiqués par M. Breuer; elle est plus stable que ce chimiste ne l'indique. M. B. a observé que la solution aqueuse, abandonnée à elle-même pendant 24 h., ne contient plus rien de la base; ceci n'est pas le cas; une solution aqueuse même de 10 p. 100, quoique se colorant un peu en jaune, donne encore après cinq semaines du chlorhydrate bien cristallisé, si l'on fait évaporer dans le vide et à la température ordinaire.

Voici le résultat de quelques expériences.

Une solution, contenant 0.94 p. 100 de la base, n'avait changé après quatre jours ni son titre, ni son pouvoir réducteur (6.5 c. c. = 5 c. c. de Fehling), ni son pouvoir rotatoire ($[\alpha]_D = + 42°$).

Une autre solution aqueuse plus forte, contenant 8.8 gr. de la base (et 1.2 gr. de Na Cl) par 100 c. c., fut étudiée systématiquement en ce qui concerne la marche de la décomposition spontanée; outre le $[\alpha]_D$, le pouvoir réducteur et les quantités d'acide et d'osazone ont été déterminés, chaque fois avec 2 c. c. de la solution (= 0.176 gr. de la base). Le pouvoir réducteur est exprimé en mgr. de sucre interverti, le résultat du titrage en mgr. de H Cl; l'osazone formée par échauffement a été pesée.

	α	$[\alpha]_D$	pouv. reduct.	osazone.	H Cl (théor. 36 mg.)
2 h. après la dissolution.	+ 6°,96	+ 40°	148 mgr.	33 mgr.	29.5 mgr.
5 jours	3°.94	22°.4	130 „	53 „	18.6 „
10 „	2°.20	12°.5	121 „	53 „	15.1 „
15 „	1°.1	6°.25	116 „	53 „	12.8 „
30 „		3°.3	100 „	56 „	11.7 „
40 „		2°.3	89 „	54 „	8.8 „
50 „		0°.85	78 „	56 „	7.6 „

Lors de la décomposition spontanée le dérivé ammoniacal de fructose, qui est lévogyre prend naissance; la formation de ce corps explique en partie l'abaissement du pouvoir réducteur, du titre et de la rotation. Des cristaux de chlorhydrate de chitosamine ont été préparés encore de la dernière solution.

La décomposition que subit la base est d'une nature assez compliquée, et non encore éclaircie définitivement. Elle dépend sans doute de la présence d'humidité, de l'oxygène de l'air et probablement de la présence d'alcali libre. La base très pure, recristallisée dans l'alcool méthylique, n'est pas du tout aussi déliquescente que la base précipitée, qui contient déjà de petites quantités des produits de décomposition, notamment des corps sucrés. Conservée pendant des mois dans de l'air sec, la chitosamine ne se décompose que peu. [1])

Nous avons remarqué déjà que, lors de nos premières expériences, nous avions constaté que la solution méthylalcoolique de la base libre, bouillie et abandonnée à elle-même, dépose des globules plus ou moins cristallins qui, après recristallisation dans l'eau, furent reconnus comme identiques au dérivé ammoniacal du fructose. Nous avons observé également que la base libre cristalline, telle quelle se dépose de la solution méthylalcoolique, et restée en contact avec cette solution dans un flacon bouché, se transforme aussi en ce même dérivé ammoniacal. Après un mois et à la température ordinaire 5 p. 100 env., après deux mois 15 p. 100 env. du poids de la base libre se sont transformés; après trois mois une partie de la base était encore présente. A 32° la décomposition marche beaucoup plus vite, de sorte qu'après trois semaines 25 p. 100 env. du poids original furent recueillis sous forme de dérivé ammoniacal de fructose, facile à reconnaître et à séparer par son peu de solubilité dans l'eau. Outre cette substance

---

[1]) Il paraît quelquefois que la base peut exister sous deux formes.

il se forme simultanément des corps sucrés amidés et un peu d'ammoniaque. Ces corps sucrés, dont on peut préparer un oxalate cristallisé, restent dissous dans l'alcool méthylique; ils sont par conséquent facilement à séparer et donnent pour ainsi dire momentanément des osazones, déjà à la température ordinaire. Il s'agit tout au moins d'un mélange de deux osazones qui peuvent être séparées au moyen d'alcool; l'une d'entre elles présente les propriétés physiques et chimiques de la d-glucosazone. L'autre sucre n'est sans doute pas identique au chitose de M.M. Fischer et Tiemann [1]) ni à la d-glucosone, comme nous l'avons présumé au début [2]) parce qu'il ne donne pas sa méthylphénylhydrazone. Il contient probablement de l'azote.

La formation de substances sucrées azotées paraît accompagner ou précéder toujours celle du dérivé ammoniacal de fructose et augmente avec celui-ci; il est curieux que le contraire ne soit pas toujours vrai. Dans quelques échantillons du moins de la base, décomposée spontanément mais lentement nous n'avons pas pu déceler la présence de ce dérivé ammoniacal si facile à reconnaître; il paraît que ce soit un produit secondaire, formé sous l'influence de l'ammoniaque libre, dégagée lentement.

Il est à remarquer, que ce même dérivé ammoniacal du fructose peut également prendre naissance si l'on opère en solution aqueuse. Si l'on décompose un peu du chlorhydrate en solution aqueuse par la quantité équivalente d'alcali, et qu'on fait évaporer lentement à l'air à la température ordinaire il s'en forme peu à peu une certaine quantité (5 à 10 p. 100), tandis qu'un peu d'ammoniaque se dégage de la solution qui se colore en brun-foncé.

On voit donc que le phénomène de la décomposition de la chitosamine libre est assez compliqué; nous nous occu-

---

[1]) Ber. 27. 138.

[2]) Voir la communication provisoire dans l'Acad. R. d'Amsterdam et Ber. 31. 2476.

pons encore de son étude détaillée et des circonstances dont il dépend. L'examen des substances sucrées, qui en premier lieu offrent un intérêt spécial, a été commencé déjà sur une échelle plus étendue. Nous voulons attendre pour donner les quelques résultats obtenus déjà, jusqu'au moment où cette étude sera plus complète.

Les chitosamines pentacétylées.

Si l'on dissout 4 gr. d'acétate de soude sec autant que possible en 20 c. c. d'anhydride acétique bouillant, et qu'on y ajoute 3 gr. du chlorhydrate de chitosamine bien pulvérisé, on peut observer une réaction très distincte. On fait bouillir encore 2 à 3 min.; du chlorure de sodium se dépose, tandis que le liquide se colore un peu en brun. On verse le produit dans de l'eau (env. 50 c. c.); les portions réunies de plusieurs préparations, neutralisées presque complètement par de la soude, sont épuisées ensuite par du chloroforme à trois ou quatre reprises, tout en ayant soin de prendre la première fois quelques c. c. tout au plus de ce dissolvant, pour séparer principalement les matières brunes; on obtient ainsi les produits acétylés à un état de pureté plus parfaite. Après distillation du chloroforme on obtient un produit sirupeux brut, qui est de 70 à 80 p. 100 du poids du chlorhydrate.

Ce produit est un mélange de deux pentacétates isomères; l'un (α), qui est peu soluble, fond à 183°.5, l'autre (β) plus soluble fond à 133°.

En recristallisant le produit brut [1]) dans de l'alcool de 50 p. 100, on obtient l'α pentacétate à l'état d'aiguilles; elles sont recristallisées à quelques reprises soit dans l'alcool

---

[1]) Lors de la première préparation il a fallu plusieurs semaines avant qu'un cristal n'apparût.

de 50 p. 100 avec addition de noir animal, soit dans le benzène qui n'en dissout que peu.

A 25° l'eau en dissout 0.99 et 0.98 p. 100, et l'alcool absolu 0.89 et 0.84 p. 100.

La solution de 2 p. 100 dans du chloroforme est inactive.

L'analyse élémentaire du produit α a donné le résultat suivant:

0.120 gr.	ont	donné	0.2174 gr.	CO_2	et	0.0632	H_2O.
0.1462 „	„	„	0.263 „	„	„	0.0758	„
0.220 „	„	„	0.3986 „	„	„	0.1156	„
0.1892 „	„	„	0.3444 „	„	„	0.0988	„
0.3013 „	„	„	10.5 c. c. d'Az à 19° et 762 m. m.				

	Trouvé				Calculé p. $C_3H_8AzO_5(CH_3CO)_5$
C	49.4	49.1	49.4	49.6	49.35
H	5.8	5.8	5.8	5.8	5.9
Az	4.0				3.6

La détermination du nombre de groupes acétyle d'après M.M. Erwig et Königs a prouvé que la substance contient cinq groupes acétyle. La substance fut bouillie pendant 7 h. avec 50 c. c. d'acide sulfurique à $^1/_{10}$ n.

0.1833 gr. ont donné 18.4 c. c. d'acide acét. à $^1/_{10}$ n. = 60.1 p. 100. On calcule 61.7 p. 100 pour 4 mol. d'acide acétique, en tenant compte de la circonstance, que la cinquième molécule reste combinée à la base.

Les liquides mères provenant du produit α restent longtemps sous forme de sirops épais. Abandonnés à eux-mêmes pendant des mois un seul d'entre eux s'était rempli de beaux cristaux, excessivement solubles dans l'alcool chaud. Ils furent recristallisés en versant une couche d'éther de pétrole sur la solution saturée benzénique. On obtient ainsi de longues aiguilles fondant à 133°.

2.496 gr. de la solution dans l'alcool absolu, saturée à 25°, laissait 0.254 gr. = 11.3 p. 100.

Le $[\alpha]_D$ d'une solution de 2 p. 100 dans le chloroforme = + 86°.5,

L'analyse élémentaire du produit β a donné le résultats suivant:

0.175 gr. ont donné 0.314 gr. CO_2 et 0.0904 gr. H_2O
0.1042 „ „ „ 0.187 „ „ „ 0.0535 „ „
0.2566 „ „ „ 8.2 c. c. d'Az. à 15° (bar. 762).

	Trouvé.		Calculé.
C	48.9	48.9	49.35
H	5.75	5.7	5.9
Az	3.75		3.6

0.2415 gr. décomposés avec 50 c. c. d'ac. sulf. à $^1/_{10}$ n. ont donné 25.9 c. c. d'ac. acét. à $^1/_{10}$ n = 64. p. 100; calculé 61.7 p. 100.

En décomposant les deux pentacétates avec de l'acide chlorhydrique très dilué bouillant, et en évaporant doucement les liquides, on obtient à peu près quantitativement le chlorhydrate de chitosamine cristallisé.

Nous apportons tous nos remercîments à M. J. W. Dito qui nous a prêté son habile secours.

Amsterdam, Janvier 1899.

EXTRAITS.

Sur l'hydrogel ferrique,

PAR *M.* J. M. VAN BEMMELEN [1]).

L'auteur rappelle d'abord, que déjà en 1888 [2]) et en 1892 [3]) il a communiqué que l'hydrate de fer gélatineux n'a pas de composition constante, mais que c'est un composé d'absorption de Fe_2O_3 et d'eau.

L'opinion de M. SPRING [4]), qu'il aurait obtenu un hydrate défini, est selon l'auteur contraire à la nature des hydrogels. Il a maintenant complété ses expériences antérieures et déterminé l'isotherme totale à 15° de la déshydratation, réhydratation et rédéshydratation de cet hydrogel. Il a en même temps examiné le produit dont il s'est servi en 1888, celui de 1891 et un autre récemment préparé. Il donne une représentation graphique de ses résultats et en déduit qu'aucun hydrate chimique ne peut être obtenu par dessiccation à l'air, mais que la composition en varie avec le degré d'humidité de l'air. FR.

---

[1]) Acad. Royale des Sc. à Amsterdam, Proces-verbal du 26 Janvier 1899.
[2]) Ce Rec. VII, p. 106—114.
[3]) J. f. prakt. Chem. 46, p. 529.
[4]) Ce Rec. XVII, p. 222.

L'équilibre des systèmes de trois corps formant deux liquides,

PAR M. B. DE BRUYN.[1])

Le but de ces recherches était de continuer les travaux de M. SCHREINEMAKERS [2]) en se servant des vues théoriques de ce savant.

L'auteur a examiné l'équilibre des quatre systèmes suivants:

Sulfate d'ammonium, alcool éthylique et eau.

Carbonate de potassium, alcool méthylique et eau.

Carbonate de potassium, alcool éthylique et eau.

Sulfate de sodium, alcool éthylique et eau.

Dans le premier il a obtenu plusieurs solutions homogènes à une température définie, mais se séparant en deux couches tant par élévation que par abaissement de température.

Dans les deux suivants il a observé une grande différence dans la conduite des alcools méthylique et éthylique. A 17° la couche supérieure contient 91.5 p. 100 d'alcool éthylique et 0.06 p. 100 K_2CO_3; la couche inférieure 0.2 p. 100 d'alcool éthylique et 52.2 p. 100 K_2CO_3. Avec l'alcool méthylique à 17° la couche supérieure contient 69.6 p. 100 d'alcool et 6.25 p. 100 K_2CO_3, la couche inférieure 5.7 p. 100 d'alcool et 48.4 p. 100 K_2CO_3. Il est remarquable aussi que dans le système avec l'alcool éthylique la température n'ait presque pas d'influence; entre — 18° et + 75° la composition des deux couches est presque invariable. Dans le système avec l'alcool méthylique au contraire la température a une grande influence. FR.

[1]) Communiqué par M. J. M. VAN BEMMELEN dans la séance de l'Academie Royale des Sciences à Amsterdam, le 26 Janvier 1899.

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 22, 23, 25, 26, 27.

Dr. A. F. HOLLEMAN, Anorganische Chemie. Groningen. J. D. WOLTERS. 1898.

Le livre que nous venons de nommer nous paraît parfaitement répondre au but que l'auteur s'est proposé (voir l'avant-propos), c.-a.-d. de donner un bon aperçu des théories dans le domaine de la chimie inorganique et de se restreindre à ce qui concerne le nombre des combinaisons chimiques qui sont traitées dans son ouvrage.

L'auteur a désigné dans son ouvrage à l'exposition des principales théories une place prédominante et plus de pages qu'elles n'en occupent dans les autres livres de chimie inorganique de la même étendue, que nous connaissons. Du moins tel est le cas pour les théories modernes que M. HOLLEMAN traite avec prédilection.

Il a fort bien réussi à donner un exposé lucide et assez détaillé de ces théories. Il les a mis en relation avec des faits et des phénomènes bien choisis, et qui sont le mieux appropriés pour le lecteur, afin qu'il pût s'exercer dans l'application de ces théories et en apprécier les avantages. En général il ne traite ces sujets qu'au moment où l'on peut supposer que l'étudiant soit capable d'en suivre l'exposé [1]). L'importance de ces théories modernes pour l'enseignement s'accroît tous les jours; mais elles n'y exerceront une influence heureuse qu'à la condition que l'étudiant, avant

---

[1]) Seulement il nous semble que le chapître traitant de la thermodynamique et de ses applications en chimie aurait mieux trouvé sa place à la fin du livre.

de se préoccuper de ces théories, dispose d'une connaissance précise d'un certain nombre de faits chimiques et des doctrines fondamentales de la théorie atomique.

Tandis que l'auteur ne s'en tient pas à une division des éléments chimiques en métalloïdes et métaux — et cela nous paraît à juste titre — il n'est pas à nier que les métalloïdes (dont nous aussi nous reconnaissons l'importance dominante pour l'enseignement) sont traités de préférence et avec plus de soin que les métaux et leurs plus importantes combinaisons. Les remarques que nous avons à faire en ce qui concerne quelques inexactitudes, qui se sont glissées dans le texte ou quelques lacunes, que celui-ci présente selon notre opinion, regardent en général les corps métalliques.

Seulement nous avons été frappés que l'auteur, même en traitant des métalloïdes, a supprimé absolument d'élucider la constitution la plus probable de quelques-unes de leurs combinaisons.

En parlant par exemple des acides les plus importants du soufre et du phosphore, il passe sous silence la différente fonction des atomes d'hydrogène, comme celle-ci est démontrée par les réactions classiques connues et propres à ce but, tandis que dans sa „Chimie organique" il a voué, à juste titre, assez d'attention à ce sujet pour les combinaisons du carbone.

Malgré ces remarques nous pouvons recommander chaudement le livre de M. Holleman pour être consulté par tous ceux qui ont l'intention d'établir leurs études sur une bonne base. Nous souhaitons que l'auteur ait l'occasion de publier des éditions réitérées de son ouvrage toujours au niveau d'une science se développant sans cesse. S. H.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur le peroxy-sulfate d'argent (Cinquième Mémoire),

PAR *M.* E. MULDER.

Comme l'étude du produit de l'électrolyse d'une solution d'azotate d'argent faisait entrevoir l'existence d'un nouvel acide de l'azote de la formule AzO_5H, du moins avec assez de probabilité (ce qui involve plus ou moins l'existence d'un acide AzO_4H, à placer entre AzO_5H et AzO_3H), de même l'étude du produit de l'électrolyse d'une solution de sulfate d'argent SO_4Ag_2 pouvait mettre à jour un nouvel acide du soufre. Car on pouvait se convaincre bientôt, même avec quelques centièmes d'un gr., que la structure de ce dernier corps serait analogue à celle du premier, étant aussi très probablement une combinaison moléculaire du bioxyde argentique (Ag_2O_2) avec un oxy-sulfate d'argent ($SO_4.zO.Ag_2$). Il serait vraiment d'importance comme tel, et aussi par le rôle capital rempli par le soufre comme corps technique, ainsi que dans le règne organique (quoique à un degré moins prononcé que ce n'est le cas avec l'azote). Du reste est-il question de toute une série de combinaisons du bioxyde argentique avec des sels d'argent d'oxy-acides, ce qui rend le sujet non moins important. C'est aussi pour cette raison que l'étude de ce composé a été faite avec

beaucoup de soin. On verra, entre autres, qu'une disposition tout spéciale a été installée, afin de pouvoir atteindre le but proposé dans le cas qui nous occupe (comme de même dans des cas analogues). Mais avant d'aborder les résultats de l'étude de ce corps, on donnera d'abord les résultats historiques d'une étude provisoire, qui cependant n'a pu être poursuivie, vu les grandes difficultés qu'on rencontra dans la préparation du corps en question à un état de pureté chimique, exigée pour l'analyse. Ces difficultés ont pour cause première la solubilité assez limitée dans de l'eau du sulfate d'argent. De là résulte d'abord une conductibilité relativement petite pour l'électricité, et en second lieu une production plus petite du produit en question; encore d'autres conséquences très gênantes (voir plus tard dans ce Mémoire) en sont la suite.

Après avoir donné la partie historique, qui est très pauvre en matière, comme on le verra bientôt, on donnera d'abord un aperçu des résultats de l'étude provisoire, exigée pour l'étude plus sérieuse, qui fera la partie essentielle de ce Mémoire.

Partie historique de l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate d'argent (SO_4Ag_2). L'électrolyse de l'azotate d'argent donnait lieu, tout naturellement, à celle du sulfate d'argent; et c'était Fischer [1]) qui, le premier, faisait une expérience dans ce sens. Mais c'était tout-à-fait une expérience préliminaire, et exécutée de telle façon, qu'elle ne saurait donner quelque résultat de valeur (voir plus loin). L'azotate d'argent (AzO_3Ag) offrait déjà tant de difficultés (voir auparavant la partie historique à cet égard), et cela, malgré sa solubilité très grande dans de l'eau, qui vient en aide à l'électrolyse; et l'on comprend que le sulfate d'argent (SO_4Ag_2), avec sa solubilité bien limitée, offre des difficultés beaucoup plus grandes.

Avec l'azotate d'argent on peut facilement préparer plu-

---

[1]) J. f. pr. Ch. T. 32. p. 108 (1844); l. c. 33. p. 240, 242, 245 (1844).

sieurs grammes du corps noir cristallin par électrolyse; mais avec le sulfate d'argent on se sent heureux, au commencement de l'étude, d'avoir quelques centigr. du produit d'électrolyse sous les yeux. Aussi reçoit-on au début l'impression, qu'une étude sérieuse et poursuivie serait presque impossible. Fischer [1]) fut découragé, comme il semble, après cette première expérience provisoire, qui ne promettait pas beaucoup; et le sujet en question n'a pas trouvé d'autres expérimentateurs jusqu'ici. Ce que Fischer dit de ce corps est bien peu de chose; nous le citerons textuellement, aussi pour lui rendre toute justice. Car comme on le verra plus tard, il s'agit ici d'un sujet d'importance, parce qu'un nouvel acide oxygéné du soufre peut être un des résultats de l'étude, en tout cas de grande valeur.

Fischer [2]) dit, en donnant le résultat de l'expérience, purement provisoire: „Sehr gering hingegen (à savoir, en comparaison avec l'électrolyse de l'azotate d'argent) war die Ausbeute beim schwefelsauren Silberoxyd, da die gesättigte Auflösung nur $\frac{1}{150}$ des Salzes auflöst und das ausgeschiedene Superoxyd (voir un peu plus loin) sehr leicht in der freien Schwefelsäure auflöslich ist." Fischer veut dire très probablement, que le corps en question est décomposé par une solution diluée d'acide sulfurique. Comme on verra plus loin, une solution saturée de sulfate d'argent SO_4Ag_2 est à éviter et l'on doit se contenter d'une solution plus diluée (du moins en travaillant dans certaines circonstances), de sorte que les difficultés deviennent encore plus grandes.

On pourrait conclure de ce que Fischer [3]) dit (voir en haut), que d'après lui, le corps noir (déposé à l'anode) est un superoxyde d'argent, mais ce n'est pourtant pas ainsi; car dans le même Mémoire l'auteur fait observer: „Analog

---

[1]) J. f. pr. Ch. T. 32. p. 108 (1844); l. c. 33. p. 240, 242, 245 (1844).
[2]) l. c. p. 240.
[3]) l. c. p. 245.

diesem (ayant parlé du produit noir d'électrolyse de l'azotate d'argent, d'après lui $\dot{A}g\,\dddot{A}z + 4\,AgO_2 + Aq_2$, soit dans les valeurs en vogue: $2\,Ag_2O_2 . AzO_3Ag + H_2O$) ist wohl das schwefelsaure Superoxyd zusammengesetzt, nämlich aus 1 Mgw. schwefelsaurem Silberoxyd und 4 Mgw. Superoxyd, was ich jedoch noch nicht untersucht habe, theils der geringen Quantität wegen, welche ich mir bis jetzt davon habe bereiten können, besonders aber der Wirkung des Wassers wegen, die es hier noch unsicherer als beim salpetersauren macht, den Punct zu bestimmen, bis zu welchem das Aussüssen fortgesetzt werden muss."

De même que dans l'étude du produit d'électrolyse de l'azotate d'argent, Fischer se trouve ici sous l'influence d'une idée conçue, mais non donnée par l'expérience. C'est la présence d'acide sulfurique libre qui fait décomposer le produit noir (et encore dans certaines circonstances), et l'eau comme telle y joue un rôle très inférieur (voir les Mémoires sur le produit d'électrolyse de l'azotate d'argent). Le lavage du produit d'électrolyse du sulfate d'argent n'offre pas de difficulté comme il semble; et un produit préparé dans des circonstances propices ne laisse pas voir de petites bulles de gaz (comme c'est plus ou moins le cas avec le produit d'électrolyse de l'azotate d'argent). Un tel produit tombe aussi immédiatement au fond du réservoir pour y rester, quand on travaille toutefois à la température ordinaire. Après avoir chauffé, soit p. e. de 60° à 70° et refroidi après, on n'observe non plus de bulles de gaz, quand on a décomposé auparavant le corps — pour ce qui concerne l'oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent — en partie.

Étude préparatoire.

Une étude préparatoire était absolument nécessaire, tant les difficultés, quant à la préparation, surtout d'un produit suffisamment pur, semblaient grandes. D'abord il s'agissait

du point de départ à prendre, pour ce qui concerne la concentration. Une solution saturée de sulfate d'argent pouvait bien avoir des inconvénients, car en supposant qu'une partie du corps formé se décompose par l'acide sulfurique libre de l'électrolyse, on aurait probablement à la fin de la préparation un mélange du corps proprement dit et de sulfate d'argent comme tel. Mais, par contre, la solubilité du sulfate d'argent est déjà si limitée (voir auparavant, et plus tard), qu'on voulait pourtant voir d'abord, ce que donne une solution saturée, plutôt que de faire le premier pas dans une direction, qui peut-être rendrait presque impossible la préparation du corps en question dans une quantité exigée pour une analyse détaillée et exacte. On prit pas conséquent d'abord une solution saturée de sulfate d'argent (SO_4Ag_2), préparé en traitant de l'acide sulfurique dilué avec du carbonate d'argent.

Appareil. On s'est servi du même réservoir de platine, et de la même pile électro-thermique, que dans l'étude du produit d'électrolyse de l'azotate d'argent [1]). Par conséquent, on partait pour l'électrolyse d'une grande quantité de la solution du sulfate d'argent, soit environ d'un litre; le courant électrique au contraire était relativement plus faible (voir en haut sur la concentration). Comme anode figurait de même un fil de platine (pas trop mince), placé au fond du petit réservoir de verre (comme récepteur du produit d'électrolyse), placé à son tour environ au milieu du grand réservoir de platine (voir en haut, d'une capacité d'environ 1 litre); comme cathode on employait le réservoir de platine (en contact avec l'électrode négative par une lame de platine (relativement grande), et un fil de platine). Dans l'étude préliminaire, la disposition était presque la même que dans les expériences précédentes; après il sera donné une description des changements introduits plus tard, et faits afin de pouvoir atteindre le but proposé.

---

[1]) Voir ce Recueil T. XV, p. 3 et 273.

Quelques tables, ayant relation à la décomposition spontanée du peroxy-sulfate d'argent; résultats préliminaires. Le produit noir de l'électrolyse du sulfate d'argent sera nommé peroxy-sulfate d'argent, comme celui de l'azotate d'argent fut nommé (provisoirement aussi) peroxy-azotate d'argent. Les données dans les tables suivantes sont du même ordre que celles du produit d'électrolyse de l'azotate d'argent, publiées auparavant [1]). Mais les produits, préparés au début de l'étude de notre corps, ne sont du reste pas chimiquement purs.

D'abord on trouve indiqué dans les tables, si la préparation se faisait sans ou avec neutralisation (avec du carbonate d'argent); et encore, si la solution fut renouvelée de temps en temps (ce qui veut dire, que la solution, qui a fonctionné, est enlevée du réservoir de platine avec une pipette, que le liquide est décanté ensuite du petit réservoir de verre, et qu'enfin le tout est rempli avec une solution fraîche). La pile thermo-électrique fonctionnait en général nuit en jour. Dans une des préparations on partait d'une quantité de solution plus grande, et cela, en plaçant le réservoir de platine dans un réservoir de porcelaine, de plus grandes dimensions, rempli de même avec la solution de sulfate d'argent (en vue de l'acide sulfurique libre formé).

On travailla d'abord avec des solutions saturées, mais plus tard avec une solution de sulfate d'argent environ à demi saturée (soit une solution saturée à la température ordinaire, diluée avec son volume d'eau). On trouve sous *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *i* et *j* des données analogues à celles qui ont été mentionnées p. e. dans le second Mémoire [2]). La matière fut mise d'abord sur un verre de montre, et après dans un tube d'essai, comme cela fut fait aussi avec le peroxy-azotate d'argent.

La neutralisation, dont il est question ici (voir N°. 1), se

---

[1]) l. c. T. XV, p. 249.
[2]) l. c. T. XV, p. 249.

faisait en versant un peu de CO_3Ag_2 dans le petit réservoir de verre; plus tard la matière noire en était séparée pas un lavage avec de l'eau.

Produit obtenu par électrolyse du sulfate d'argent en solution aqueuse, avec neutralisation, sans renouvellement de la solution. Préparé en deux jours (nuit et jour).

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 1	solution saturée	du 26 au 28 Jan. 1897.	29 Janv. 1897	0.8123 gr.			
			30 „	—	+ 0.0003 gr.		
			1 Févr.	—	— 0.0001 „		
			2 „	—	— 0.0001 „		
			3 „	—	— 0.0002 „		
			4 „	—	— 0.0003 „		
			5 „	—	+ 0.0001 „		
			8 „	—	0		
			10 „	0.8066 „	0	—	—
			24 „	—	—	— 0.0011 gr.	—0.00066 gr.
			11 Mars	—	—	— 0.0006 „	—0.00037 „
			25 „	—	—	— 0.0003 „	—0.00018 „
			8 Avril	—	—	— 0.0003 „	—0.00018 „

Produit analogue, sans neutralisation, avec renouvellement chaque jour de la solution. Préparé en quatre jours (nuit et jour).

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 2	solution saturée	du 15 au 19 Févr. 1897.	20 Févr.	1.0362 gr.	—		
			22 „	—	— 0.0002 gr.		
			23 „	—	— 0.0002 „		
			24 „	—	+ 0.0001 „		
			25 „	—	+ 0.0003 „	(par conséquent pas	
			25 „	1.024 „	—	tout-à-fait	constant).
			11 Mars	—	—	— 0.0008 gr.	—0.00039 gr.
			25 „	—	—	0	0
			8 Avril	—	—	— 0.0002 „	—0.00009 „

Produit analogue, obtenu sans neutralisation, avec une plus grande quantité de solution (dans un jour; vingt-quatre heures).

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 3	solution saturée	du 22 au 23 Févr. 1897.	24 Févr.	1.273 gr.	—		
			25 „	—	+ 0.0003 gr.	(par conséquent pas entièrement constant).	
			25 „	1.2636 „	—		
			11 Mars	—	—	— 0.0064 gr.	— 0 0025 gr.
			25 „	—	—	— 0.0067 „	— 0.0026 „
			8 Avril	—	—	— 0.0026 „	— 0.001 „

Produit analogue, obtenu sans neutralisation (dans quatre jours; comme toujours, nuit et jour), avec renouvellement de la solution.

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 4	solution saturée	du 15 au 19 Mars 1897.	20 Mars	1.2405 gr.	—		
			22 „	—	— 0.0002 gr.		
			23 „	—	+ 0.0001 „		
			23 „	1.2341 „	—		

Produit analogue, sans neutralisation, mais avec renouvellement chaque jour de la solution (dans quatre jours).

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 5	solution saturée	du 22 au 26 Mars 1897.	27 Mars	0.8787 gr.	—		
			29 „	—	— 0.0001 gr.		
			30 „	—	0		
			30 „	0.8668 „	—		

Produit analogue sans neutralisation (dans quatre jours).

c	d	e	f	g	h	i	j
N°. 6	solution saturée	du 29 Mars au 2 Avril	3 Avril	1.1528 gr.	—		
			5 „	—	— 0.0002 gr.		
			6 „	—	— 0.0001 „		
			7 „	—	0		
			7 „	1.1436 „	—		
			14 „	1.1405 „	—	0.0031 gr.	0.0027 gr.

Analyse de la préparation N°. 4 (sans neutralisation). Le produit fut préparé en renouvelant chaque jour la solution; l'électrolyse dura quatre jours (nuit et jour), la solution fraîche étant à peu près saturée. Après un lavage avec de l'eau, la matière (se trouvant dans un tube d'essai) fut séchée dans un exsiccateur à vide sulfurique sur un verre de montre, puis introduite dans un petit tube de matière. Pour l'analyse on partait d'une quantité de 1.2291 gr. de matière. On y ajouta de l'eau, puis de temps en temps un peu d'acide azotique dilué, et cela en chauffant, jusqu'à ce que toute la substance fût dissoute; de l'oxygène se dégagea pendant cette opération. La solution fut précipitée avec un petit excès d'acide chlorhydrique; dans le liquide filtré on dosa l'acide sulfurique comme sulfate de baryum. On obtint 1.141 gr. de chlorure d'argent, répondant à 0.8588 gr. d'argent, et 0.861 gr. de sulfate de baryum, correspondant avec 0.1173 gr. de soufre. Ce qui fait sur 100 p. de la matière:

argent 69.87
soufre 9.54.

Quand on suppose, que le produit en question ne contient pas d'eau, donc pas d'hydrogène, on a pour l'oxygène: 100 — 69.87 — 9.54 = 100 — 79.41 = 20.59 p. d'oxygène.

Et la composition du produit de la préparation N°. 4 serait par conséquent sur 100 p.:

argent	69.87
soufre	9.54
oxygène	20.59
	100.—

Mais ces chiffres sont presque ceux que demande le sulfate d'argent SO_4Ag_2 (soit $Ag = 107.66$; $S = 31.98$; $O = 15.96$):

argent	69.2
soufre	10.2
oxygène	20.6
	100.—

Il s'ensuit avec beaucoup d'évidence, que le produit est loin d'être pur, et consiste surtout en sulfate d'argent (SO_4Ag_2) comme tel (donc pas comme faisant partie du produit noir). Et il se peut, que le peu de matière, que Fischer a eu dans les mains, fut pour la plus grande partie du sulfate d'argent, plutôt coloré en noir par le corps primitif (voir du reste plus tard sur le mode de décomposition).

Analyse de la préparation N°. 6 (faite sans neutralisation), en chauffant avec de l'eau. On partait de 1.14 gr. de matière (voir la table pour N°. 6); mais le produit ayant séjourné et perdu en poids, cette quantité devient 1.14 gr. + 0.0031 gr. = 1.1431 gr. Le produit avait été obtenu avec une solution saturée de sulfate d'argent dans quatre jours (nuit et jour). On chauffa à la flamme nue, la matière se trouvant avec de l'eau dans un tube d'essai; on décanta après, on filtra par un petit filtre (pesé d'avance), et on évapora le liquide filtré. En répétant ces opérations on trouva successivement:

		Total.
1ière fois	0.3599 gr.	0.3599 gr.
2ième „	0.4593 „	0.8192 „
3 „	0.1969 „	1.0161 „
4 „	0.0152 „	1.0313 „
5 „	0.002 „	1.0333 „
6 „	0.0018 „	1.0351 „
7 „	0.0018 „	1.0369 „
8 „	0.0019 „	1.0388 „
9 „	0.0018 „	1.0406 „

Quant au petit filtre, il fut lavé avec de l'eau chaude, et le liquide filtré fut évaporé dans le même réservoir qu'en haut, en donnant successivement une augmentation de:

		Total.
1ière fois	0.0016 gr.	1.0422 gr.
2ième „	0.0023 „	1.0445 „
3 „	0.001 „	1.0455 „
4 „	0.0009 „	1.0464 „
5 „	0.0015 „	1.0479 „
6 „	0.0011 „	1.049 „
7 „	0.0021 „	1.0511 „
8 „	0.0011 „	1.0522 „
9 „	0.0013 „	1.0535 „
10 „	0.001 „	1.0545 „

Il restait dans le tube d'essai 0.0639 gr. et 0.0201 gr. sur le filtre, donc ensemble: 0.0639 gr. + 0.0201 gr. = 0.084 gr., soit du bioxyde argentique (Ag_2O_2). Cela fait avec 1 0545 gr. de sulfate d'argent (SO_4Ag_2) la somme de 1.1385 gr. de bioxyde et de sulfate d'argent, offrant par conséquent une différence en poids avec la matière primitive:

1.1431 gr. de matière
1.1385 „ voir en haut
0.0046 „

Cette différence de 0.0046 gr. pourrait résulter de l'oxygène devenu libre de l'oxy-sulfate d'argent, soit $SO_4 . x O . Ag_2$. On verra du reste plus tard, que le produit en question est loin d'être pur.

Le résidu dans le tube d'essai fut traité avec de l'acide azotique, après y avoir ajouté de l'eau, et chauffé (le tube étant placé dans un bain-marie). De l'oxygène devint libre, et de l'azotate d'argent entra en solution. Après précipitation avec de l'acide chlorhydrique dilué, on obtint 0.0739 gr. de chlorure d'argent (Cl Ag), et cela de 0.0639 gr. de superoxyde (voir en haut), répondant à 0.05562 gr. d'argent, ou 87.04 p. 100. On a par conséquent:

	Trouvé	Ag_2O_2 exige:
argent	87.04	87.09
oxygène (dosé indirectement)	12.96	12.91
	100.—	100.—

On le voit, c'est bien du bioxyde argentique (Ag_2O_2). Aussi le liquide filtré du chlorure d'argent (voir en haut) n'accusa pas de précipité avec du chlorure de baryum, de sorte que la solution était exempte d'acide sulfurique, ce qui fait un contrôle pour la pureté du bioxyde argentique (Ag_2O_2).

Analyse partielle de la préparation N°. 7 (faite sans neutralisation), en chauffant (sans eau) dans un tube en U, en se servant de l'appareil (voir les deux Mémoires précédents). La quantité de matière était celle de 0.6091 gr. (séchée dans le tube en U dans un exsiccateur à vide), obtenue en laissant fonctionner la pile thermo-électrique un jour (nuit et jour). On donne dans la Table suivante sous:

a. le nombre de jours;
b. la température jusqu'à laquelle on a chauffé;

c. la diminution en poids du tube en U;

d et *e.* l'augmentation en poids des deux tubes à chlorure de calcium, l'un à droite (*d*) et l'autre à gauche (*e*).

Un courant très lent d'air sec parcourait l'appareil de gauche à droite (en se plaçant devant l'appareil, le gazomètre se trouvant à gauche).

a	b	c	d	e
1	100°	0.01 gr.	0.0005 gr.	0.0005 gr.
2	200	0.0094 „	0.0014 „	0.0006 „
3	210	0.0005 „	0.0005 „	0 „
4	220	0.0009 „	0.001 „	0.0006 „
5	230	— 0.0002 „	0.0014 „	0.0003 „

Analyse de la préparation N°. 8, avec neutralisation. Une partie de la solution près de l'anode fut transportée pendant l'électrolyse de temps en temps (avec la même vitesse environ quant à la quantité) sur un filtre contenant du carbonate d'argent, et le liquide neutralisé et filtré dirigé vers la cathode, et cela pendant deux heures. La produit d'électrolyse fut introduit dans un tube d'essai, et lavé dans ce tube, jusqu'à l'absence de sel d'argent dans l'eau; ce tube fut ensuite placé dans un exsiccateur à vide. Le poids de la matière était 0.0332 gr. (on travaillait avec une solution demi-saturée). On chauffa à la flamme libre après avoir ajouté de l'eau; on laissa le résidu se déposer (pendant une heure); on filtra sur un petit filtre (pesé d'avance), et on lava deux fois avec de l'eau chaude (chaque fois). Le liquide filtré fut évaporé et le résidu fut pesé. Ces opérations furent répétées jusqu'à ce que le poids restât environ le même, étant successivement:

		Total.
1ier jour	0.0113 gr.	0.0113 gr.
2ième „	0.0011 „	0.0124 „
3 „	0.0012 „	0.0136 „
4 „	0.0004 „	0.014 „
5 „	0 „	0.014 „
6 „	0.0002 „	0.0142 „

La masse était colorée; voir après. Ce qui restait sur le petit filtre ne se laissait pas doser, tant la quantité était petite. Il restait dans le tube d'essai 0.0179 gr. de bioxyde argentique Ag_2O_2. Au sulfate d'argent coloré (0 0142 gr., voir en haut) on ajouta de l'eau, on chauffa, on ajouta un un peu d'acide azotique, et on évapora. La masse étant encore un peu colorée, ces opérations furent répétées jusqu'à décoloration complète. La solution aqueuse fut précipitée avec de l'acide chlorhydrique dilué; on dosa l'acide sulfurique dans le liquide filtré avec du chlorure de baryum ($BaCl_2$). On trouva 0.0101 gr. de sulfate de baryum SO_4Ba (répondant à 0.0001376 gr. de soufre), correspondant avec 0.0134 gr. de sulfate d'argent (SO_4Ag_2). On trouva pour le sulfate d'argent par voie directe 0.0142 gr. (voir en haut), offrant une différence de: 0.0142 gr. — 0.0134 gr. = 0.0008 gr., qui pourrait représenter la petite quantité de bioxyde argentique peut-être entrée en solution. Le dosage de l'argent donna 0.0123 gr. de chlorure d'argent, renfermant 0.00925 gr. d'argent (mais dans ce dosage il s'est glissé peut-être une faute; voir plus tard). On comprend du reste, que ces données provisoires doivent nous faire connaître le chemin à suivre, et sont mentionnées seulement en partie, pour faire connaître le chemin suivi.

En prenant la différence du sulfate d'argent, 0.0134 gr., et de la matière primitive:

matière	0.0332	gr.
sulfate d'argent	0.0142	„
	0.019	gr.,

on trouverait par conséquent 0.019 gr. pour la somme du bioxyde argentique (Ag_2O_2) et de l'oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent ($SO_4 . zO . Ag_2$). Il restait dans le tube d'essai 0.0171 gr. de bioxyde argentique; à cette quantité serait à ajouter 0.0008 gr. (voir en haut), faisant ensemble: 0.0171 gr. + 0.0008 gr. = 0.0179 gr. de bioxyde argentique. Il reste donc pour l'oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent (soit $SO_4 . zO . Ag_2$):

bioxyde + oxygène excédant	0.019	gr.
bioxyde	0.0179	„
oxygène excédant:	0.0011	gr.

Et la composition du produit noir, de l'électrolyse du sulfate d'argent, serait dans ce cas:

bioxyde argentique	0.0179	gr.
oxygène excédant	0.0011	„
sulfate d'argent	0.0142	„
	0.0332	gr.

Ce qui suit est donné plutôt pour montrer la manière de calcul suivie, et pour y renvoyer plus tard. C'est ainsi qu'on trouve pour la relation entre le bioxyde Ag_2O_2 et les zO de $SO_4 . zO . Ag_2$ ($Ag_2O_2 = 247.24$ et $O = 15.96$):

$$\overset{\text{bioxyde}}{0.0179 : 247.24} = \overset{\text{oxygène}}{0.0011 : x},$$

soit $x = 15.2$, ce qui veut dire en d'autres termes, qu'il y a sur 1 Ag_2O_2 environ 1 O du zO de $SO_4 . zO . Ag_2$. Et en supposant la relation entre le bioxyde et sulfate exprimée par $2 Ag_2O_2$ et SO_4Ag_2 (= 311,14), on a:

$$\frac{\overset{\text{trouvé:}}{0.0179}}{0.0142} = 1.2; \qquad \frac{\overset{\text{théorie}}{494.48}}{311.14} = 1.5,$$

ce qui pourrait faire penser à la formule suivante du produit noir d'électrolyse: $2 Ag_2 O_2 . S O_4 . 2 O . Ag_2$. L'oxygène est pourtant trop bas pour 2 O, comme il est trop haut pour 1 O, étant ($S O_4 Ag_2 = 311.14$) $0.0142 : 311.14 = 0.0011 : x$, $x = 25.43$, et $2 O = 2$ fois $15.96 = 31.92$. Mais la quantité de matière ne permet pas d'avoir beaucoup de confiance dans cette formule, il faut encore d'autres données, et enfin, on n'a probablement pas eu sous les mains un produit pur (voir plus tard). Les résultats donnés sont pourtant d'une certaine valeur, comme on le verra plus loin; on ne peut atteindre le but proposé, que „gradatim". Remarquons encore, que ce n'était qu'une supposition que d'adopter la présence de $S O_4 Ag_2$ (et de $Ag_2 O_2$); on pourrait avoir p. e. $S O_5 Ag_2$.

Sur un appareil installé, ayant pour but de neutraliser sans cesse la solution (devenue acide par l'électrolyse, nuit et jour). Comme il suit plus ou moins de ce qui précède, il est presque impossible, ou impossible, de se procurer un produit suffisamment pur, à moins que la solution ne soit neutralisée, du moins de temps en temps. Mais on comprend, qu'une neutralisation permanente est à préférer. Et cela surtout, parce que la production est bien limitée, étant environ 0.03 gr. en deux heures (avec une solution demi-saturée), la pile thermo-électrique pouvant fonctionner nuit et jour. Quand on voudrait neutraliser la solution sans un appareil construit pour ce but, on devrait p. e. pipetter une partie de la solution devenue acide, et la filtrer sur du carbonate d'argent ($C O_3 Ag_2$), ce qui serait à répéter p. e. chaque heure. Or, il faut du moins une électrolyse de 24 heures, soit un jour (nuit et jour), et même de cinq jours et davantage, afin de pouvoir disposer d'une quantité de matière suffisante et relativement pure. L'électrolyse doit donc se faire nuit et jour, et de même la neutralisation de la solution devenue acide. Et c'est pour cela, que l'appareil suivant a été construit, dans lequel:

1°. la solution étant devenue acide, par suite de l'élec-

trolyse, passe par un filtre avec du carbonate d'argent, pour

2°. retourner ensuite dans le grand réservoir de platine.

Mais la solution ne saurait accomplir ce cycle sans faire du travail; ce travail est fourni par un moteur qui met une petite pompe en mouvement, qui s'empare consécutivement d'une partie de la solution (voir ci-dessous la description plus détaillée).

Description de l'appareil. Les deux parties les plus essentielles sont une vis d'Archimède et le moteur.

a. Vis d'Archimède. Au lieu d'une pompe ordinaire à soupape, on préférait se servir d'une petite vis d'Archimède pour avoir le moindre de friction possible, cela étant dans le cas qui nous occupe une chose d'importance. Or, presque tout doit être de verre, et c'est pourquoi on a donné à la vis la forme d'un tube courbé en spirale (fait par M. I. A. Harting, mécanicien à Utrecht). La vis est placée de manière à pouvoir régler l'angle d'inclinaison (entre certaines limites), afin de réduire le travail (dans l'unité de temps) à un minimum. La vis se trouve à l'une des extrémités près de l'anode, donc là, où se forme surtout de l'acide sulfurique libre, et relativement près du fond du petit réservoir en verre (dans lequel le corps noir se dépose), ce réservoir étant placé au centre environ du grand réservoir en platine (tous deux remplis avec la solution pour l'électrolyse).

b. Le moteur devant fonctionner nuit et jour, et comme on voulait éviter tout accident, qui pourrait se présenter en se servant p. e. d'un moteur à gaz, à eau, à électricité etc. comme source de force vive, on a choisi une horloge. L'arrangement pour ce but n'était du reste pas aussi facile qu'on le suppose peut-être, et exigeait des considérations diverses et de longue haleine.

L'horloge est mise en mouvement par un poids de 50 Kilogr. sur un trajet d'environ 5 Mètres (par un tuyau en bois, allant de la chambre de travail à la cave du laboratoire). Le moteur peut fonctionner sans interruption plus de 24 heures, en élevant en 2 heures environ 1 litre de la solution (dépendant du reste en partie de l'angle d'inclinaison de la vis hydraulique). Le poids est donc à élever p. e. chaque jour, l'expérience exigeant quelques jours, un fil d'acier s'enroulant sur un cylindre, faisant corps avec l'horloge. La vitesse peut d'ailleurs être réglée par des ailes à vent, permettant de la doubler à peu près.

c. La filtration par du carbonate d'argent. La solution, devenue acide par l'électrolyse, élevée par la petite vis d'Archimède (voir sous *a*), tombe dans un entonnoir portant un filtre contenant du carbonate d'argent, bien divisé sur le filtre. Aussi place-t-on d'abord trois tiges minces de verre dans l'entonnoir, pour faire diminuer la résistance pendant la filtration, le filtre reposant alors sur ces baguettes de verre. On comprend, que la vitesse de filtration doit surpasser plus ou moins la vitesse avec laquelle la solution est portée sur le filtre par la vis d'Archimède.

Le liquide filtré est conduit par un tube de verre (faisant corps avec l'entonnoir) dans le réservoir de platine, et cela près du bord ou de la cathode (voir plus tard sur ce point).

d. La solution primitive est environ demi-saturée, pour éviter autant que possible la présence de sulfate d'argent (SO_4Ag_2) comme tel, mélangé avec le produit noir en question (voir les analyses).

Comme cathode fonctionne le réservoir de platine, et comme anode un fil de platine relativement mince, comme dans les expériences d'électrolyse de l'azotate d'argent. Aussi se servait-on du même appareil thermo-électrique.

Analyses de préparations avec l'appareil de neutralisation décrit. Sur la préparation N°. 9 (la première de cette catégorie). L'appareil fonctionna environ 24 heures de suite. Le produit noir fut lavé trois fois dans le petit réservoir en verre (placé au début près de l'anode), puis transporté avec de l'eau dans un tube d'essai; on le lava ensuite jusqu'à absence de sel d'argent dans l'eau de lavage. Le tube d'essai fut placé ensuite sous un exsiccateur à vide (avec de l'acide sulfurique). Il fut pesé après, et la manipulation répétée jusqu'à ce que le poids fût constant, en laissant entrer chaque fois dans l'exsiccateur de l'air pur. Il se trouvait une quantité de 0.2342 gr. de produit dans le tube d'essai (une partie se perd toujours, surtout par le lavage). On y ajouta un peu d'eau, on plaça le tube dans un réservoir en verre avec de l'eau (et un thermomètre), en portant la température à 55°—65° pendant environ deux heures. De l'oxygène devint libre, et cela surtout pendant la première heure d'échauffement; après deux heures le dégagement devint presque nul. On laissa ensuite refroidir le tube dans le même bain d'eau, qui le contenait, et on filtra le jour suivant par un petit filtre (pesé d'avance), pour laver ensuite et évaporer le liquide filtré au bain-marie dans un réservoir, pesé d'avance. On versa ensuite de nouveau de l'eau dans le tube d'essai, et on chauffa d'abord à 70°—80°, mais sans qu'il se montrât de gaz. On pourrait en conclure, que le peroxy-sulfate d'argent perd son oxygène excédant de l'oxysulfate d'argent un peu plus facilement que ce n'est le cas avec le peroxy-azotate d'argent (voir les Mémoires précédents), mais cette conclusion serait prématurée (voir plus tard). On laissa refroidir, comme cela se faisait la première fois, pour filtrer ensuite et laisser évaporer le liquide filtré, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la quantité de sulfate d'argent ne changeât plus notablement. Le poids fut successivement:

	Sulfate d'argent.	Total.
1ère fois	0.0427 gr.	0.0427 gr.
2ème „	0.0259 „	0.0686 „
3 „	0.01 „	0.0786 „
4 „	0.0015 „	0.0801 „
5 „	0.0011 „	0.0812 „
6 „	0.0008 „	0.082 „
7 „	0.0005 „	0.0825 „
8 „	0.0014 „	0.0839 „
9 „	0.0015 „	0.0854 „
10 „	0.001 „	0.0864 „
11 „	0.0006 „	0.087 „
12 „	0.0011 „	0.0881 „
13 „	0.001 „	0.0891 „

Le résidu obtenu en traitant la masse avec de l'eau était sensiblement incolore les premier jours, mais après, la masse se colorait de plus en plus. On suppose, qu'une petite quantité de bioxyde argentique ($Ag_2 O_2$) se dissout (voir le mémoire précédent sur ce sujet), s'il n'y a pas de dissociation de cet oxyde et formation de monoxyde ($Ag_2 O$).

Il restait dans le tube d'essai (placé sous un exsiccateur à vide) 0.1354 gr. de bioxyde ($Ag_2 O_2$), et sur le petit filtre 0.0007 gr., ce qui fait ensemble: 0.1354 gr. + 0.0007 gr. = 0.1361 gr. de bioxyde. On a par conséquent pour la somme de bioxyde et de sulfate d'argent:

0.1361 gr. de bioxyde argentique
0.0821 „ „ sulfate d'argent
0.2252 „

soit la somme de $x\,Ag_2 O_2 + y\,SO_4 Ag_2$ du produit de l'électrolyse, qui est à représenter par la formule:

$$x\,Ag_2 O_2 . y\,(SO_4 . z\,O . Ag_2).$$

Et en prenant la différence de cette quantité et de la quantité primitive de matière, soit:

0.2342 gr. de matière primitive
0.2252 „ de sulfate d'argent + bioxyde argentique
0.009 „

celle-ci doit représenter, d'après la conception acceptée, l'oxygène excédant (soit 3.84 p. 100) de l'oxy-sulfate d'argent: $SO_4 . zO . Ag_2$, en supposant toutefois, que de l'eau H_2O n'intervient pas comme partie constituante de la matière première (du peroxy-sulfate d'argent); voir plus tard.

Il est du reste évident, que la somme du bioxyde et du sulfate d'argent avec le dit oxygène, forment ensemble la matière primitive, soit:

$$x\,Ag_2O_2 . y\,(SO_4 . zO . Ag_2).$$

Mais la présence d'eau (H_2O) conduirait à une autre conclusion, et cela d'abord quant à la valeur du coëfficient z, de zO. Afin de contrôler la pureté des produits isolés autant que possible, la quantité de 0.0891 gr. (voir auparavant) fut traitée avec de l'eau à la température ordinaire, pour dissoudre le moins possible de peroxyde d'argent, et rendre ainsi le dosage direct du sulfate d'argent plus correct. Il fut trouvé à présent successivement:

	Sulfate d'argent.	Total.
1ière fois	0.0854 gr.	0.0854 gr.
2ième „	0.003 „	0.0884 „
3 „	0.0004 „	0.0888 „
4 „	0	0.0888 „

Le masse montrait ça et là des points colorés, bien par suite de la présence de bioxyde argentique, entré en solution, et cela surtout, quand il y a peu de sulfate d'argent en solution; c'est pourquoi le résidu est d'abord, pour ainsi dire, parfaitement incolore. On a supposé, que le bioxyde ne s'est pas transformé partiellement en monoxyde Ag_2O,

ce que d'ailleurs une étude spéciale saurait seulement nous apprendre. Aussi voit-on, que la différence est très petite, soit celle de 0.0891 gr. — 0.0888 = 0.0003 gr.; elle pourrait encore trouver une explication partielle dans la petite quantité de matière noire (soit 0.0006 gr.), adhérent aux parois du réservoir en verre, et qui ne pouvait pas être éloignée par de l'eau, à la température ordinaire (voir en haut).

Pour suivre davantage les produits de décomposition, le dit produit de sulfate d'argent fut traité avec de l'acide azotique très dilué (on y ajoutait d'abord de l'eau, puis un peu de cet acide); ensuite on évapora au bain-marie. Il restait à présent 0.0897 gr., offrant donc une différence de 0.0009 gr., et en répétant l'opération on trouva 0.0898 gr., soit encore une différence de 0.0001 gr.

En oxydant la dite petite quantité de matière noire adhérent aux parois, soit celle de 0.0006 gr., avec de l'acide azotique dilué, il restait après évaporation d'abord 0.0009 gr., puis en répétant l'opération 0.001 gr., par conséquent de l'azotate d'argent. La première différence donnée en haut, soit celle de 0.0009 gr. + 0.0001 gr., — 0.001 gr., a relation à la transformation de Ag_2O_2 (peut-être le corps est-il Ag_2O) en $2\,AzO_3Ag$. La nature du corps noir adhérent aux parois, pesant 0.0006 gr., est inconnue.

Pour se faire plus ou moins une idée de la composition du produit noir d'électrolyse, c'est à dire du peroxy-sulfate d'argent, on peut accepter d'abord qu'on a:

0.2342	gr.	de matière primitive
0.009	„	d'oxygène excédant du $SO_4\,z\,O\,.\,Ag_2$
0.2252	„	de bioxyde d'argent + sulfate d'argent (en supposant que $SO_5\,Ag_2$, etc. soit absent).

En prenant 0.0888 gr. pour le sulfate d'argent (étant, quoique bien très peu, du moins un peu trop haut), on a pour le bioxyde argentique: 0.2252 gr. — 0.0888 gr. = 0.1364 gr. (étant donc un peu trop bas).

En calculant la relation entre le sulfate d'argent et l'oxygène excédant du $SO_4 . zO . Ag_2$, on trouve ($SO_4 Ag_2 = 311.14$): $0.0888 : 311.14 = 0.009 : x$; donc $x = 31.53$ et $15.96 \times 2 = 31.92$ ($O = 15.96$). Ou en faisant de même quant au bioxyde argentique ($Ag_2 O_2 = 247.24$) on a: $0.1364 : 247.24 = 0.009 : x$; donc $x = 16.31$ (au lieu de 15.96). Il y aurait par conséquent 2 O sur $SO_4 Ag_2$, et l'oxy-sulfate d'argent serait $SO_4 . 2O . Ag_2$; et on aurait 1 O sur $Ag_2 O_2$, comme oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent ($SO_4 . 2O . Ag_2$). De sorte que la formule du peroxy-sulfate d'argent ($x Ag_2 O_2 . y (SO_4 . zO . Ag_2)$) serait $2 Ag_2 O_2 . SO_4 . 2O . Ag_2$ (car 1 O sur $Ag_2 O_2$ fait $2 Ag_2 O_2$ sur 2 O). Ceci est conforme au quotient, qui se présente en divisant la quantité de bioxyde 0.1364 gr. par celle du sulfate argentique 0.0888 gr., soit: $\frac{0.1364}{0.0888} = 1.55$, tandis qu'on a la relation: $\frac{2 \times 247.24}{311.14} = 1.59$ ($SO_4 Ag_2 = 311.14$; $Ag_2 O_2 = 247.24$). On verra du reste plus tard, que l'oxygène excédant du $SO_4 . zO . Ag_2$ surpasse de beaucoup la quantité trouvée dans le cas qui nous occupe.

On donnera encore les résultats d'analyse de la préparation N°. 10, quoique étant de moindre valeur (pour faire connaître la voie à suivre, afin d'avoir des produits plus purs). Pourtant l'on travaillait dans presque les mêmes circonstances. C'est ainsi qu'on partait d'une solution à demi-saturée, que la solution fut neutralisée de la même manière, etc. L'expérience dura 24 heures; mais cela n'empêchait pas, que la neutralisation laissa à désirer, ce qu'on tâcha de remédier dans la préparation suivante. Le produit fut lavé à l'ordinaire, etc. La substance 0.2186 gr. fut introduite dans un tube d'essai, on y ajouta de l'eau, on chauffa d'abord à 45°, ensuite à 55°—65°, et enfin à 70°—80° (température à laquelle de l'oxygène ne devint plus libre), ensemble environ deux heures. Il restait 0.2124 gr. de matière (mélange), ce qui fait pour l'oxygène du

$SO_4 . zO . Ag_2$: 0.2186 gr. — 0.2124 gr. = 0.0062 gr. (en supposant toutefois, comme auparavant, que l'eau n'inter vienne pas); donc moins que dans la préparation N°. 9.

La quantité de 0.2124 gr., étant à considérer comme un mélange de bioxyde argentique et de sulfate d'argent (voir auparavant), fut traitée avec de l'eau, chauffée au bain-marie; on y ajouta de l'acide azotique (le tube d'essai étant muni, comme d'ordinaire, d'un petit entonnoir scellé à l'extrémité). De l'oxygène devint libre, et enfin le tube fut placé dans un exsiccateur à vide (avec de l'acide sulfurique et de la chaux vive); le résidu pesait 0.2666 gr., formant un mélange d'azotate d'argent et de sulfate d'argent. Mais on comprend, que la quantité de sulfate d'argent doit être la même dans les 0.2666 gr. que dans les 0.2124 gr. (voir auparavant), l'oxygène de $SO_4 . zO . Ag_2$ étant éliminé d'abord seulement (il est supposé, que $SO_4 . zO . Ag_2$ soit décomposé en $SO_4 Ag_2$), ce qui donne:

0.2666 gr. de sulfate + azotate d'argent
0.2124 „ „ sulfate + bioxyde argentique
0.0542 „ comme différence, par suite de la transformation de bioxyde en azotate d'argent. On peut calculer de cette donnée la quantité de bioxyde argentique, car on a:

$$Ag_2O_2 + 2\,AzO_3H = 2\,AzO_3Ag + H_2O + O,$$

et par conséquent:

$$2\,AzO_3Ag - Ag_2O_2 = 2 \times 169.55 - 247.24 = 339.1 - 247.24 = 91.86,$$

et encore:

$$\underset{\text{différence}}{91.86} : \underset{}{0.0542} = \underset{\text{bioxyde}}{247.24} : x,$$

ce qui donne pour $x = 0.1458$ gr. de bioxyde argentique, présents dans le mélange, de sorte que la teneur en sulfate d'argent serait: 0.2124 gr. — 0.1458 gr. = 0.0666 gr., ou

0.1458 gr. de bioxyde argentique
0.0666 „ „ sulfate d'argent
0.2124 „ du mélange.

Et la composition totale serait:

0.1458 gr. de bioxyde argentique
0.0666 „ „ sulfate d'argent
0.0062 „ d'oxygène excédant (du $SO_4 . zO . Ag_2$)
0.2186 „ étant la matière primitive.

Mais on a déterminé aussi la teneur en bioxyde argentique d'une façon directe, en dosant l'azotate d'argent (et le sulfate d'argent) du mélange, et cela en le traitant avec de l'alcool abs., ce qui donna successivement:

	Azotate d'argent.	Total.
1ière fois	0.089 gr.	0.089 gr.
2ième „	0.0597 „	0.1487 „
3 „	0.0401 „	0.1888 „
4 „	0.0041 „	0.1929 „
5 „	0.0002 „	0.1931 „
6 „	0.0002 „	0.1933 „

et cela de 0.2666 gr. du mélange (soit après traitement avec de l'acide azotique); donc 0.2666 gr. — 0.1933 gr. = 0.0733 gr. de sulfate d'argent restent dans le tube d'essai (ce qui est conforme à l'expérience).

En calculant de la teneur en azotate d'argent dosé (voir en haut) celle du bioxyde d'argent, qui y correspond, on trouve ($2 AzO_3 Ag = 2 \times 169.55 = 339.1$; $Ag_2 O_2 = 247.24$):

$$\underset{\text{azotate d'argent}}{339.1 : 0.1933} = \underset{\text{bioxyde argentique}}{247.24 : x}$$

$$x = 0.1409 \text{ gr. de bioxyde,}$$

donc offrant une différence de 0.1458 gr. — 0.1409 gr. = 0.0049 gr. avec le calcul, en prenant comme base la diffé-

rence en poids avant et après le traitement avec l'acide azotique (voir antérieurement). Il n'y a pas lieu de supposer, qu'une quantité restreinte de bioxyde se soit transformée en oxyde (Ag_2O), car ceci conduirait précisément à un resultat en sens contraire. En tout cas on pourra corriger la quantité d'oxygène, en prenant 0.1409 gr., devenant par suite 0.0044 gr. (au lieu de 0.0062 gr.). Et la composition serait par conséquent:

0.1409	gr.	de bioxyde argentique
0.733	„	„ sulfate d'argent
0.0044	„	d'oxygène excédant du $SO_4 . zO . Ag_2$
0.2186	„	

Mais on ne saurait encore se prononcer quant au mode de séparation avec de l'alcool, le dosage de l'azotate d'argent comme tel avec de l'alcool étant seulement contrôlé. La différence en poids avant et après le traitement avec de l'acide azotique est probablement très correcte; et une décomposition partielle de bioxyde argentique en oxyde serait en désaccord avec ce que le peroxy-azotate d'argent nous semble apprendre. Et l'on a, du moins pour le moment, plus de confiance dans la dite différence en poids; entre autres, parce que la quantité de matière est trop petite, et pour d'autres raisons encore (les détails minutieux de l'analyse seront du reste discutés plus tard amplement). Et c'est alors qu'on trouve pour la relation de SO_4Ag et de O du $SO_4 . 2O . Ag_2$ ($SO_4Ag_2 = 311.14$):

$$0.0666 : 0.0062 = 311.14 : x$$
$$x = 28.96.$$

La quantité d'oxygène diffère donc alors de 2 O, soit $2O = 31.92 - 28.96 = 2.96$. Et le résultat est, que la relation de O et de SO_4Ag_2 est plutôt celle de 2 O et SO_4Ag_2 que de 1 O et SO_4Ag_2, ce qui est de même le cas avec la préparation N°. 8, tandis que la préparation N°. 9 répond suffisamment à cette relation. On verra du reste plus tard,

que ce n'est pas encore le maximum, que l'oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent ($SO_4 . zO . Ag_2$) peut atteindre. Il ressort du reste de l'analyse des derniers produits, que la pureté laisse à désirer; cela tient probablement à ce que la solution devient relativement trop acide pendant l'électrolyse; c'est bien le point principal sur lequel l'attention doit être fixée. Comme il a été dit déjà, la difficulté consiste dans la solubilité faible du sulfate d'argent; et encore a-t-on cru devoir diluer la solution saturée avec son volume d'eau, afin d'éviter la présence du sulfate d'argent comme tel dans le produit noir de l'électrolyse. Dans les produits analysés jusqu'ici, c'est pourtant encore le cas, et il sera bien difficile d'éviter cet obstacle d'une façon suffisante, vu qu'une solution demi-saturée peut donner naissance à une quantité relativement plus grande d'acide sulfurique libre qui, quand en excès, fait naître du sulfate d'argent (pour ne pas parler de la décomposition spontanée, à laquelle le produit noir est assujetti).

Résultats plus décisifs.

Il suit de ce qui précède avec quelque évidence, que le peroxy-sulfate d'argent se compose de bioxyde argentique (Ag_2O_2) avec un oxy-sulfate d'argent, soit $SO_4 . zO . Ag_2$, à représenter par conséquent par la formule plus ou moins générale:

$$x\,Ag_2O_2 . y(SO_4 . zO . Ag_2).$$

En laissant de côté pour le moment les valeurs de x et de y (d'après l'analyse de la préparation N°. 8, mais surtout de N°. 9, la relation de $x : y$ pourrait être $2 : 1$; d'après l'analyse de N°. 10 plutôt $5 : 2$), l'oxy-sulfate d'argent semble avoir pour valeur de z au moins 2 (comme minimum); dans ce cas il est à représenter par: $SO_4 . 2O . Ag_2$.

L'existence d'un acide $SO_2.2O.2OH$ ($=SO_4.2OH$), soit d'un acide dioxy-sulfurique, devrait donc être admise. Plus tard on verra, que le coefficient *2* n'est pas un maximum, comme on l'a dit déjà.

De ce qui précède il suit encore, qu'une neutralisation plus efficace donnerait probablement un produit d'électrolyse plus pur. Il faut en outre pour l'analyse une quantité de matière plus grande, ce qui exige une durée plus longue pour chaque préparation. Et enfin faut-il travailler dans des circonstances plus ou moins différentes, et cela surtout quant à la concentration (pour avoir un contrôle quant à la composition du produit d'électrolyse comme individu chimique). C'est pourquoi on a laissé fonctionner la pile un jour davantage (nuit et jour) que ce n'était le cas avec la préparation précédente, etc., et cela jusqu'à une certaine limite. Cette façon de travailler amène une différence dans la concentration, mais il faut le dire, relativement peu grande (vu le peu de solubilité du sulfate d'argent; la plus grande partie du produit électrolytique s'était déposé déjà pendant les deux premiers jours). Ajoutons encore, qu'on s'est laissé guider par la pensée, qui se présente comme d'elle-même, qu'un maximum d'oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent: $SO_4.zO.Ag_2$ coïncide avec un maximum de pureté. Car le corps en question est assujetti à une décomposition spontanée; le produit d'électrolyse contient en outre probablement un peu de sulfate d'argent (comme impureté); de sorte qu'il y a deux facteurs, qui tendent à réduire l'oxygène excédant à un minimum.

Sur une modification apportée dans le mode de préparation du produit d'électrolyse. Celle-ci est de nature très simple, mais pourtant d'une influence très notable sur la composition du produit, quant à la pureté du corps électrolytique (voir les analyses). Il consiste seulement dans l'emploi d'un petit entonnoir placé dans le grand entonnoir, sur un triangle de verre, ce dernier étant posé sur le filtre du grand entonnoir (rempli en partie

avec du carbonate d'argent). On comprend, que le but en est de forcer la solution (devenue acide par suite de l'électrolyse), de venir en contact avec le carbonate d'argent (lequel remplit surtout le fond du filtre du grand entonnoir) pour se neutraliser; le petit entonnoir s'enfonce dans le carbonate d'argent (avec sa partie inférieure), et reçoit la solution acide (de l'anode) par la petite vis d'Archimède. En général pourtant la résistance au début est trop grande pour la solution (qui doit retourner dans le grand réservoir de platine, près de la cathode ordinairement), et elle déborderait du petit entonnoir et ensuite du grand. Pour obvier à cet inconvénient, on soulève au début de temps en temps un peu le petit entonnoir (on place, pour toute sécurité, un réservoir sous le grand entonnoir). Il s'entend, que la vitesse de l'horloge doit être réglée plus ou moins au moyen des ailes (voir pag. 108).

Une autre modification, qui fut appliquée, touche plutôt le mode d'analyse, et consiste en ce que le produit d'électrolyse, étant lavé (dans le même réservoir de verre, où il s'était déposé), est transporté (avec de l'eau, qui est décantée après) sur un verre de montre, pour être placé ensuite sous un exsiccateur à vide (avec de l'acide sulfurique et du sodium) et pesé enfin (sous des circonstances connues, avec un second verre de montre couvrant le premier, et en se servant d'une pince de cuivre), et mis ensuite sous un exsiccateur ordinaire (avec de l'acide sulfurique et du sodium). Le poids étant constant, la matière est transportée dans un tube d'essai. On prenait d'abord un tube d'essai ordinaire, plus tard un tel tube très large, en tout cas muni d'un petit entonnoir scellé en bas. Ce tube doit être placé, longtemps avant d'être pesé, dans le médium atmosphérique ordinaire (l'entourant de papier buvard, afin d'abriter le tout de poussière), en vue de l'humidité de l'air.

Résultats des analyses des préparations N°. 11, N°. 12, N°. 13, N°. 14, N°. 15, N°. 16, N°. 17 et N°. 18.

Analyse de la préparation N°. 11. Le poids de la matière (se trouvant sur le verre de montre) étant constant, fut de 0.8884 gr.; ce produit avait été obtenu par une électrolyse de deux jours (nuit et jour); il surpasse en poids celui qui se forme en un jour (nuit et jour); ceci s'explique par le fait, que le corps déposé à l'anode fonctionne lui-même comme anode, qui reçoit donc plus d'extension à mesure que le dépôt, qui est un assez bon conducteur d'électricité, augmente.

La matière fut transportée ensuite dans un petit tube d'essai; celui-ci, placé dans un exsiccateur à vide (avec de l'acide sulfurique et du sodium), fut pesé ensuite; on répéta ces opérations jusqu'à ce que le poids fût constant; on trouva 0.8398 gr. On ajouta alors un peu d'eau, on chauffa dans un bain-marie, d'abord à 60°—70° (tant que de l'oxygène devenait libre), après à 70°—80°, afin de s'assurer d'une décomposition complète de l'oxy-sulfate d'argent $SO_4 . zO . Ag_2$, ce qui exige quelques jours. Placé ensuite dans un exsiccateur à vide, le résidu pesa 0.8006 gr., offrant donc une différence avec la matière primitive de 0.8398 gr.— 0.8006 gr. = 0.0392 gr. ou de 4.67 p. 100 (plutôt 4.667 p. 100). Après avoir été traité avec de l'eau et un peu d'acide azotique (qui fut ajouté de temps en temps), et chauffé d'abord à 60°—70°, puis à 70°—80° et 80°—90° (et cela pendant plusieurs jours), le tube fut placé dans un exsiccateur à vide (avec de l'acide sulfurique et de la chaux vive). Le résidu pesait 0.9941 gr.; par conséquent la différence en poids avant et après le traitement avec de l'acide azotique était de 0.9941 gr.—0.8006 gr. = 0.1935 gr. La teneur en bioxyde argentique ($Ag_2 O_2$), en la calculant au moyen de cette différence (voir pag. 114), répond à:

$$\overset{\text{différence}}{91.86} : 0.1935 = \overset{\text{bioxyde}}{247.24} : x$$

soit x = 0.5208 gr. de bioxyde argentique ($Ag_2 O_2$). Or, la masse de 0.8006 gr. étant le mélange de bioxyde et

sulfate d'argent (en supposant toutefois que tout l'oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent $SO_4 . zO . Ag_2$ soit éliminé), la teneur en sulfate d'argent serait: 0.8006 gr. — 0.5208 gr. = 0.2798 gr. Et la composition serait d'après ces données:

oxygène excédant	0.0392	gr.
bioxyde argentique	0.5208	„
sulfate d'argent	0.2798	„
	0.8398	„ de matière primitive.

Pour la relation de bioxyde et de sulfate argentique on a par conséquent: $\frac{0.5208}{0.2798} = 1.86$, s'approchant de la relation $\frac{5\,Ag_2O_2}{2\,SO_4Ag_2} = \frac{5 \times 247.24}{2 \times 311.14} = 1\,98$. Le produit électrolytique peut très bien contenir un peu de sulfate d'argent libre (et cela sans bioxyde libre); et dans ce cas le quotient est moindre que ne l'exige la théorie. Quant à la présence de bioxyde libre, elle est peu probable, celui-ci étant décomposé très facilement dans une solution relativement pauvre en acide sulfurique libre; au contraire le peu de solubilité du sulfate d'argent en fait l'élimination au moins difficile. La relation serait par conséquent:

$$5\,Ag_2O_2 . 2\,SO_4Ag_2.$$

Reste à calculer la relation entre SO_4Ag_2 et zO de l'oxy-sulfate d'argent: $SO_4 . zO . Ag_2$. Or on a ($SO_4Ag_2 = 311.14$):

sulfate d'argent oxygène excédant

$$0.2798 : 311.14 = 0.0392 : x$$

$x = 43.58$ d'oxygène sur $1\,SO_4Ag_2 = 311.14$. On a: $15.96 \times 2 = 31.92 = 2\,O$, et $15.96 \times 3 = 47.88 = 3\,O$, tandis que $43.58 - 31.92 = 10.66$, et $47.88 - 43.58 = 4.3$; z est donc plutôt $= 3$ que $= 2$, et la formule est plutôt $SO_4 . 3\,O . Ag_2$ que $SO_4 . 2\,O . Ag_2$. Et la formule totale pourrait être $5\,Ag_2O_2 . 2\,(SO_4 . 3\,O . Ag_2)$, ou ce qui est

le même $5\,Ag_2\,O_2\,.\,2\,SO_7\,Ag_2$. Mais, on le faisait déjà remarquer, la teneur en sulfate d'argent semble avoir été trouvé un peu trop haut, ce qui sera d'influence sur la relation entre le sulfate et l'oxygène excédant (du $SO_4\,.\,z\,O\,.\,Ag_2$). Et pour connaître cette influence, on a déterminé la valeur de x de $\frac{0.5208}{x} = 1.98$ (voir en haut), donnant $x = 0.263$, tandis qu'on a:

$$\begin{array}{ccc} \text{sulfate d'argent} & & \text{oxygène excédant} \\ 0.263 : 311.14 & = & 0.0392 : x \end{array}$$

$x = 47.13$ d'oxygène, au lieu de 47.88 exigé par la théorie pour 3 O. Ou, en d'autres termes, en calculant le sulfate d'argent sur le bioxyde argentique pour la relation $5\,Ag_2\,O_2\,.\,2\,SO_4\,Ag_2$, l'oxygène excédant coïncidera sensiblement avec la formule: $SO_4\,.\,3\,O\,.\,Ag_2$.

Il se peut que le produit d'électrolyse contient soit du sulfate d'argent libre, soit aussi du bioxyde argentique libre, soit tous deux en même temps. Et en cas de bioxyde libre, la conséquence ne saurait être une autre que de rendre le coefficient x du bioxyde plus grand, soit de:

$$x\ Ag_2\,O_2\,.\,y\ (SO_4\,.\,z\,O\,.\,Ag_2);$$

alors la différence en poids avant et après le traitement avec de l'acide azotique est aussi plus grande (voir auparavant). Toutefois il est possible, que x est p. e. 4 au lieu de 5, de sorte qu'on a:

$$4\ Ag_2\,O_2\,.\,2\,(SO_4\,.\,3\,O\,.\,Ag_2),\ \text{ou}$$
$$2\ Ag_2\,O_2\,.\,SO_4\,.\,3\,O\,.\,Ag_2,$$

ce qui serait beaucoup plus simple; mais la composition trouvée n'y répond pas, et c'est tout dire.

Comme contrôle on pourrait calculer l'oxygène excédant du $SO_4\,.\,z\,O\,.\,Ag_2$ en relation avec le bioxyde argentique ($Ag_2\,O_2$) trouvé (par voie indirecte); de même afin de savoir, s'il y a du bioxyde argentique libre (donc comme substance acces-

soire), du moins avec quelque probabilité. On calcule de la relation:

$$\underset{\text{bioxyde argentique}}{0.5208 : 247.24} = \underset{\text{oxygène excédant}}{0.0392 : x}$$

$x = 18.6$ ($O = 15.96$), donc il y a trop d'oxygène pour accepter la formule:

$$2\ Ag_2O_2 . SO_4 . 2\ O . Ag_2,$$

et pas assez d'oxygène pour la formule:

$$2\ Ag_2O_2 . SO_4 . 3\ O . Ag_2,$$

ce qui conduit à la formule (voir pag. 122, où au fond il est dit la même chose):

$$5\ Ag_2O_2 . 2\ (SO_4 . 3\ O . Ag_2),\ \text{car on a;}$$

		comp. théorique
Oxygène excédant (du $SO_4 . z\ O . Ag_2$)	4.67	4.90
bioxyde argentique	62.01	63.26
sulfate d'argent	33.32	31.84
	100.—	100.—

Ajoutons pour terme de comparaison la composition exigée par la formule:

$$5\ Ag_2O_2 . 2\ (SO_4 . 2\ O . Ag_2)$$

oxygène excédant (du $SO_4 . z\ O . Ag_2$)	3.32
bioxyde argentique	64.30
sulfate d'argent	32.38
	100.—

On admet, qu'un maximum en oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent $SO_4 . z\ O . Ag_2$ trouvé, coïncide avec un maximum de pureté du peroxy-sulfate d'argent (soit $x\ Ag_2O_2 . y\ (SO_4 . z\ O . Ag_2)$. Car d'abord ce corps se décompose spontanément, et la présence tant de sulfate d'argent que de bioxyde argentique, comme substances accessoires du produit d'électrolyse, tend à diminuer le dit oxygène.

Et il semble ressortir plus ou moins des valeurs numériques trouvées (soit par voie plutôt directe, soit par voie indirecte), que ce produit de la préparation N°. 11 contient un peu de sulfate d'argent comme impureté, sans contenir du bioxyde (voir du reste plus tard).

On fera connaître encore d'autres données quant à la préparation N°. 11. Observons seulement, qu'on accepte pour le moment, que l'oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent ($SO_4 . zO . Ag_2$) ne réagit pas sur l'oxygène du bioxyde argentique, en chauffant le peroxy-sulfate d'argent $x Ag_2O_2 . y (SO_4 . zO . Ag_2)$ avec de l'eau. Et cela, en se basant sur l'analyse [1]) faite du bioxyde argentique (dérivé du peroxy sulfate d'argent), et sur les données quant à la pureté du bioxyde argentique, dérivé du peroxy-azotate d'argent (soit de $3 Ag_2O_2 . AzO_5Ag_2$).

En poursuivant l'étude analytique de la préparation en question, on traita le mélange d'azotate d'argent et de sulfate d'argent (voir en haut, le poids étant 0.8006 gr.) avec de l'alcool abs. (à la température ordinaire), et on dosa l'azotate d'argent dissous.

	Azotate d'argent.	Total.
1ère fois	0.1213 gr.	0.1213 gr.
2ième „	0.0789 „	0.2002 „
3 „	0.0875 „	0.2877 „
4 „	0.0876 „	0.3753 „
5 „	0.0713 „	0.4466 „
6 „	0.089 „	0.5356 „
7 „	0.084 „	0.6196 „
8 „	0.0566 „	0.6762 „
9 „	0.0365 „	0.7127 „
10 „	0.0035 „	0.7162 „
11 „	— 0.0001 „	0.7161 „

Placé sous un exsiccateur à vide, le poids devint 0.7155 gr.

[1]) Voir ce Mémoire pag. 102.

(au lieu de 0.7161 gr.), ce qui donne pour le sulfate d'argent: 0.9941 gr. — 0.7155 gr. = 0.2786 gr. de sulfate d'argent, au lieu de 0.2798 gr. (trouvé auparavant, en partant de la différence en poids, avant et après le traitement avec l'acide azotique dilué), donc offrant une différence de 0.2798 gr. — 0.2786 gr. = 0.0012 gr. De cette coïncidence suit bien avec l'évidence nécessaire, que le dit mélange de bioxyde et de sulfate argentique ne contient pas d'oxyde argentique (Ag_2O) en quantité notable; car alors on aurait trouvé une teneur trop basse en bioxyde argentique, et par conséquent trop de sulfate d'argent (voir le calcul auparavant, en partant de la différence en poids, avant et après le traitement avec de l'acide azotique).

Le résidu (voir en haut, après traitement avec de l'alcool) fut de 0.282 gr., soit du sulfate d'argent, dosé par conséquent d'une façon directe, ce qui donne 33.57 p. 100, au lieu de 33.32 p. 100 (par voie indirecte).

On a encore:

	trouvé par voie directe:
azotate d'argent	0.7155 gr.
sulfate d'argent	0.282 „
somme	0.9975 „

au lieu de 0.9941 gr. (voir en haut). Le petit surplus nous apprend clairement, qu'il doit avoir été retenu p. e. un peu d'acide azotique, etc., la somme offrant une petite différence, qui devrait être plutôt en sens inverse (soit la somme plus petite). L'azotate d'argent, 0.7155 gr., étant coloré, fut traité avec de l'acide azotique dilué, mais le poids restait parfaitement constant (0.7155 gr.).

Le résultat des dosages et de considérations de nature diverse est par conséquent en faveur de la méthode indirecte d'analyse (en traitant la matière d'abord avec de l'eau, puis la masse restante avec de l'acide azotique; chaque fois en chauffant), qui est extrêmement simple, et

probablement exacte au même degré. Ajoutons enfin qu'on se servit dans les dosages d'exsiccateurs à vide (soit avec de l'acide sulfurique, soit aussi avec de la chaux, ou du sodium, selon le cas qui se présentait).

Préparation N°. 12. La quantité de matière, 0.97 gr., était le produit de trois jours d'électrolyse (nuit et jour), abstraction étant faite de ce qui se perd par le lavage à l'eau. Le même chemin fut suivi à peu près qu'avec la préparation N°. 11 (voir pag. 120). Après traitement avec de l'eau en chauffant, l'eau fut éliminée par évaporation; il restait 0.9247 gr.; il y avait donc 0.97 gr. — 0.9247 gr. = 0.0453 gr. d'oxygène excédant. On traita ensuite avec de l'acide azotique dilué; il restait après évaporation 1.1495 gr., donnant par conséquent pour l'augmentation en poids 1.1495 gr. — 0.9247 gr. = 0.2248 gr. Et en calculant de cette donnée la teneur en bioxyde argentique, on trouve 0.6049 gr., d'où suit 0.9247 gr. — 0.6049 gr. = 0.3198 gr. pour la teneur en sulfate d'argent. Cela donne sur 100 p.:

$5\,Ag_2O_2 . 2\,(SO_4 . 3\,O . Ag_2)$ exige:

oxygène excédant	4.67	4.90
bioxyde argentique	62.36	63.26
sulfate d'argent	32.97	31.84
	100.—	100.—.

Pour la relation de bioxyde et sulfate d'argent on en déduit: $\frac{0.6049}{0.3198} = 1.89$ (voir préparation N°. 11). Le mélange d'azotate et de sulfate d'argent fut traité avec de l'alcool abs.; on trouva successivement:

	Azotate d'argent.	Total.
1ère fois	0.1325 gr.	0.1325 gr.
2ème „	0.1127 „	0.2452 „
3 „	0.0876 „	0.3328 „
4 „	0.0887 „	0.4215 „
5 „	0.1086 „	0.5301 „
6 „	0.0911 „	0.6212 „
7 „	0.086 „	0.7072 „
8 „	0.0686 „	0.7758 „
9 „	0.0383 „	0.8141 „
10 „	0.012 „	0.8261 „
11 „	0.0012 „	0.8273 „
12 „	0	0.8273 „

Après avoir été placée sous un exsiccateur à vide, la substance pesa 0.8272 gr. (au lieu de 0.8273); après traitement avec de l'acide azotique (pour la décolorer) le poids fut réduit à 0.8259 gr. (0.8272 gr. — 0.8259 gr. = 0.0013 gr.). Il restait 0.3256 gr. de sulfate d'argent (dosé de même d'une façon directe). Par conséquent on a trouvé:

	trouvé:
azotate d'argent	0.8259 gr.
sulfate d'argent	0.3256 „
somme	1.1515 „

ce qui donne un petit surplus (voir préparation N°. 11, pag. 125) de:

1.1515 gr.	(somme)
1.1495 „	(voir en haut)
0.002 „	

Cette quantité de 0.3256 gr. de sulfate d'argent (dosé par voie directe) répond à 33.56 p. 100 (voir en haut 32.97 p. 100 par voie indirecte tant trouvé que calculé).

En partant de la différence en poids avant et après le traitement avec l'acide azotique, et en calculant de cette donnée la teneur en dioxyde argentique, on peut trouver par voie indirecte la teneur en sulfate d'argent,

soit 0.3198 gr. (voir pag. 126), ce qui donne pour l'azotate d'argent: 1.1495 gr. (voir en haut concernant le mélange) — 0.3198 gr. = 0.8297 gr. (trouvé et calculé), offrant par conséquent une différence avec ce qui a été trouvé par voie directe de: 0.8297 gr. — 0.8259 gr. (par voie directe) = 0.0038 gr.

On a encore le plus de confiance dans les résultats obtenus par voie indirecte, mais contrôlés avec des résultats obtenus par voie directe, de sorte qu'on puisse être sûr des principes mis en pratique.

Préparation N°. 13. Le mode de préparation fut encore le même, sauf la durée de l'électrolyse, qui devait d'abord être de quatre jours (nuit et jour), mais devint plutôt cinq jours. Car il y eut une interruption d'environ 8—10 heures dans la nuit entre le deuxième et le troisième jour, l'horloge ayant fait défaut cette fois (du nombre des circonvolutions du fil d'acier, restées sur le cylindre, on put déduire à peu près la durée du repos). Quoique mal réussie, cette préparation pouvait offrir un exemple instructif de l'influence d'une neutralisation insuffisante (l'électrolyse comme telle inclut la formation d'acide sulfurique libre) sur la composition du produit. Eh bien, en traitant la masse avec de l'eau, en chauffant ensuite comme à l'ordinaire, et en laissant évaporer enfin l'eau, la différence en poids avec la matière première, soit 1.2087 gr., fut de 0.0473 gr., ou 3.91 p. 100 en oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent $SO_4 . zO . Ag_2$, offrant donc une différence avec N°. 11 et N°. 12 de 4.67 — 3.91 = 0.76 p. 100 en oxygène excédant. Mais malgré cela, la teneur en oxygène excédant surpasse encore beaucoup celle qui est exigée pour la formule:

$$5\,Ag_2O_2 . 2\,(SO_4 . 2\,O . Ag_2),$$

celle-ci n'étant que 3.32 p. 100.

Préparation N°. 14. On suivit le même chemin, et l'électrolyse eut lieu cinq jours de suite (nuit et jour). La quantité de matière, après avoir été transportée dans un

tube d'essai, était de 1.7048 gr. On ajouta de l'eau, on chauffa et on évapora l'eau (dans un exsiccateur à vide); il restait 1.6271 gr. (du mélange de bioxyde argentique et de sulfate d'argent), et il s'est donc éliminé 0.0777 gr., soit 4.55 p. 100 d'oxygène excédant (de l'oxy-sulfate d'argent $SO_4 . zO . Ag_2$). Le résidu fut traité avec de l'eau (chaque fois avec environ 10 c. c.) à la température ordinaire, et la solution évaporée dans un exsiccateur à vide; la quantité de sulfate d'argent était successivement:

	Sulfate d'argent.	Total.
1ière fois		
2ième „	0.1173 gr.	0.1173 gr.
3 „		
4 „		
5 „	0.1207 „	0.238 „
6 „		
7 „		
8 „		
9 „		
10 „	0.2093 „	0.4473 „
11 „		
12 „		
13 „		
14 „	0.0867 „	0.534 „
15 „		
16 „		
17 „	0.0627 „	0.5967 „
18 „		

A poursuivre plus tard.

Préparation N°. 15. L'électrolyse fut continuée pendant six jours (nuit et jour); la durée de l'expérience fut donc augmentée cette fois aussi avec un jour (voir préparation N°. 11, N°. 12 et N°. 14), et cela avec intention (voir pag. 118). Une petite modification fut introduite; la matière fut mise dans un grand tube d'essai (dans le but de traiter la substance avec une plus grande quantité d'eau en chauffant, ce qui pourrait influencer sur le mode de décomposi-

tion). Le poids de la matière était de 1.8807 gr. La concentration[1]) de la solution avant et après l'électrolyse fut déterminée, pour se faire une idée nette de la diminution en concentration par suite de l'électrolyse, aussi en vue d'autres préparations. Elle était de 3.26 gr. de sulfate d'argent par litre avant et de 2.34 gr. après l'électrolyse. Après avoir ajouté de l'eau à la matière (dans le grand tube d'essai), on chauffa et évapora (dans un exsiccateur à vide); il restait 1.7997 gr. du mélange (voir p. e. N°. 14), offrant donc une différence de 0.081 gr., soit de 4.3 p. 100 d'oxygène excédant. On suppose, que la plus longue durée de l'électrolyse commence à se faire sentir davantage (voir N°. 11, N°. 12 et N°. 14), et cela dans un sens contraire.

Le résidu fut traité avec de l'eau (chaque fois avec environ 25 c. c.) à la température ordinaire (voir N°. 14); après évaporation on obtint successivement les quantités suivantes de sulfate d'argent:

	Sulfate d'argent.	Total.
1ère fois	0.1097 gr.	0.1097 gr.
2ème „		
3 „	0.4009 „	0.5106 „
4 „		
5 „		
6 „	0.1718 „	0.6924 „
7 „		
8 „	0.0321 „	0.7245 „
9 „	0.0034 „	0.7279 „
10 „	0.0024 „	0.7303 „
11 „	0.0017 „	0.732 „
12 „	0.0028 „	0.7348 „
13 „	0.002 „	0.7368 „
14 „	0.0017 „	0.7385 „
15 „	0.0024 „	0.7409 „
16 „	0.0027 „	0.7436 „
17 „	0.0021 „	0.7457 „
18 „	0.0031 „	0.7488 „

A poursuivre plus tard.

Voir préparation N°. 14 (pag. 128), N°. 9 (pag. 109) et N°. 6 (pag. 100).

[1]) Voir Dict. Chim. Würtz, art. Argent, p. 371.

En acceptant la formule $5\ Ag_2O_2 . 2 (SO_4 . 3O . Ag_2)$ pour le moment, il se laisse calculer, étant donnée la teneur en oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent ($SO_4 . zO . Ag_2$), soit 4.3 p. 100, la teneur relative en bioxyde argentique et en sulfate d'argent; et dans le cas, qui nous occupe, on trouve:

oxygène excédant (du $SO_4 . zO . Ag_2$)	4.3	(voir pag. 130)
bioxyde argentique	55.51	
sulfate d'argent	27.98	
	87.79.	

Cela donne avec 100 la différence $100 - 87.79 = 12.21$ p. 100. Et en supposant, que la matière primitive ne contient pas de bioxyde argentique (voir plus tard pag. 138), mais seulement du sulfate d'argent libre (soit 12.21 p. 100), on aurait pour la teneur totale en sulfate d'argent: $27.98 + 12.21 = 40.19$ p. 100; ce qui devrait répondre (en supposant la formule correcte) dans ce cas au sulfate d'argent trouvé par voie directe (voir pag. 130). Comme on voit, et comme cela s'entend, une différence relativement petite avec la théorie, quant à la teneur en oxygène excédant (du $SO_4 . zO . Ag_2$), influence très notablement la teneur en bioxyde et en sulfate d'argent.

Sur quelques modifications apportées à l'appareil. [1]) Le cylindre ne se trouvant pas perpendiculairement sur l'horloge, on le plaça d'une façon plus correcte; ce qui eut comme résultat un mouvement plus régulier de l'appareil, de sorte que celui-ci pouvait fonctionner avec un minimum de vitesse (soit avec les ailes placées verticalement). Dans ces conditions, environ 1 litre de la solution peut être élevé en 3 heures, l'appareil pouvant fonctionner consécutivement environ trois jours (nuit en jour).

On modifia l'appareil encore d'une autre manière en

---

[1]) Voir ce Mémoire, pag. 106.

l'entourant, pour la plus grande partie, d'une enveloppe (en partie en verre, en partie en bois), par laquelle les électrodes sont introduites; et cela pour des raisons diverses, entre autres, pour exclure la poussière (l'expérience étant continuée plusieurs jours de suite).

Modification dans le mode de préparation. Sous forme d'essai, on laissa retourner la solution, neutralisée par le carbonate d'argent, près de l'anode (au lieu de la cathode); le but en étant de tâcher d'éliminer (soit neutraliser) aussi vite que possible la plus grande quantité de l'acide sulfurique, rendu libre (par l'électrolyse), et cela précisément à l'anode (où le produit en question est déposé et, étant un bon conducteur pour l'électricité, fonctionne tout-à-fait comme anode).

Préparation N°. 16. Celle-ci fut faite de la manière indiquée (voir en haut), l'électrolyse étant continuée quatre jours (nuit et jour), avec un minimum de vitesse de l'appareil. Les manipulations furent du reste les mêmes (voir N°. 15 p. e.). La quantité de matière à analyser (introduite dans le grand tube d'essai) était de 1.3153 gr. Après chauffage avec de l'eau, il restait après évaporation de l'eau 1.2558 gr., offrant par conséquent une différence de 0.0595 gr., répondant à 4.52 p. 100 en oxygène excédant de l'oxysulfate d'argent ($SO_4 . zO . Ag_2$).

Préparation N°. 17. On suivit de nouveau dans l'électrolyse le chemin d'autrefois (voir p. e. N°. 11), à savoir, que la solution neutralisée revient près de la cathode (au lieu de près de l'anode comme dans la préparation N°. 15), et cela avec un minimum de vitesse de neutralisation. Le produit d'électrolyse (de quatre jours) fut lavé comme à l'ordinaire; seulement on enleva plus de matière finement divisée, de sorte que la partie restante se composait d'une masse de cristaux plus grands, et d'un plus bel éclat.

Après avoir été séché, la matière fut introduite dans un tube en U, pesé d'avance, la quantité de la substance étant de 1.3888 gr. Le dit tube fait partie de l'appareil, dont

fut question amplement dans des mémoires précédents, et dans lequel le produit d'électrolyse de l'azotate d'argent fut examiné, en vue p. e. de la présence ou absence d'eau. Il était absolument nécessaire de faire le même avec le produit d'électrolyse du sulfate d'argent; car, sans cela, on hésiterait presque toujours d'accepter quelque formule. Les résultats sont donnés dans la même forme qu'autrefois [1]).

Tableau, contenant les résultats numériques de l'expérience avec la préparation N°. 17, concernant la présence ou l'absence d'*eau*, et la teneur *totale* en oxygène excédant (de l'oxysulfate d'argent $SO_4.zO.Ag_2$, en combinaison avec le bioxyde argentique Ag_2O_2). Quantité de matière 1.3888 gr.

	a	b	c	d
1ère jour	0	0.0004 gr.	0	chauffé jusqu'à 42°
2ième „	0	0.0009 „	0.0036 gr.	47°
3 „	0.0003 gr.	0,0008 „	0.0058 „	63°
4 „	0.0004 „	0.0015 „	0.0965 „	100° Décomposition spontanée; peu de matière est entraînée.
5 „	0.0002 „	0.0008 „	0.0026 „	130°
6 „	—	—	0.0008 „	150°
7 „	—	—	0.0007 „	200°
8 „	—	—	0.0013 „	210°
9 „	—	—	0.0026 „	220°
10 „	—	—	0.0005 „	230°
11 „	—	—	0.0015 „	240°
12 „	—	—	0.0008 „	250°
13 „	—	—	0.0003 „	½ heure à 250°
14 „	—	—	0.0006 „	„ „
15 „	—	—	0	„ „
16 „	—	—	0	„ 260°
			0.1176 gr. d'oxygène excédant (total).	

[1]) Voir le deuxième Mémoire dans ce Recueil, T. 15, p. 237, 244.

Comme on le voit sous *b* et *a*, la quantité d'eau n'est pas notable (quoique l'augmentation en poids du tube à chlorure de calcium, notamment celui sous *b*, aurait pu être plus petite). Car, comme on l'a déjà dit, à environ 100° la décomposition était plutôt explosive, et un peu de matière fut entraînée, soit environ 0.001 gr. (voir le 4ième jour). Mais même avec cette quantité, la conclusion serait encore, que de l'eau n'est pas présente comme substance constituante du produit d'électrolyse. La formule

$$5\ Ag_2O_2 . 2(SO_4 . 2O . Ag_2) + 2\ H_2O$$

(donc 2 O pris sous forme de $2\ H_2O$), au lieu de

$$5\ Ag_2O_2 . 2(SO_4 . 3O . Ag_2),$$

exige 1.84 p. 100 d'eau, soit pour 1 gr. du produit noir 0.0184 gr., ou pour 1.3888 gr. par conséquent 0.025 gr. Donc pour 1 mol. d'eau cela ferait la moitié ou 0.0125 gr., chiffre surpassant encore de beaucoup ce que l'expérience a donné. Car on n'a qu'à prendre l'augmentation sous *b*, en faisant abstraction tant soit peu de la quantité de matière entraînée et de la faute d'expérience, ces données étant cependant inconnues d'une façon suffisamment correcte, mais tout ensemble, cela donnerait environ 0.003 gr., il semble, pour compte d'eau présente comme impureté de la matière.

Le total de l'oxygène excédant, à savoir de $SO_4 . zO . Ag_2$ et Ag_2O_2 ensemble, est de 0.1176 gr. ou 8.53 p. 100. La formule $5\ Ag_2O_2 . 2(SO_4 . 3O . Ag_2)$ exige 8.98 p. 100, offrant donc une différence de $8.98 - 8.53 = 0.45$ p. 100, ce qui est trop; mais prenant en considération les difficultés à surmonter, il y a lieu vraiment d'être relativement satisfait pour le moment.

Préparation N°. 18. On suivit le même chemin (voir N°. 17), tant pour ce qui concerne la préparation que l'analyse. Il se trouvait 1.2748 gr. de matière dans le grand tube d'essai. Après avoir chauffé avec de l'eau, et évaporé

sous un exsiccateur à vide, le résidu pesait 1.2145 gr., répondant à 4.73 p. 100 en oxygène excédant de l'oxysulfate d'argent ($SO_4 . zO . Ag_2$).

Résumé des méthodes de dosage employées, pour déterminer la composition du peroxysulfate d'argent $xAg_2O_2 . y(SO_4 . zO . Ag_2)$, et des résultats numériques et théoriques.

L'idée fondamentale du chemin suivi était celle-ci, qu'il semble préférable, surtout pour un corps dont la pureté laisserait probablement quelque peu à désirer, de doser autant que possible des restes complexes, étant des composants; aussi afin de faire connaître davantage la structure du composé en question. Des dosages de bioxyde argentique Ag_2O_2 p. e. et de sulfate d'argent SO_4Ag_2 se présentent en premier lieu à l'esprit.

Dosage direct du bioxyde argentique (Ag_2O_2) et du sulfate d'argent (SO_4Ag_2). Représentons la décomposition du composé, chauffé avec de l'eau, par l'équation

$$xAg_2O_2 . y(SO_4 . zO . Ag_2) = xAg_2O_2 + ySO_4Ag_2 + y . zO.$$

Après la décomposition le tout est placé sous un exsiccateur à vide; exprimons par A la différence en poids avant et après le traitement avec de l'eau en chauffant; il reste un mélange de bioxyde et de sulfate d'argent, qu'on sépare par de l'eau (à la température ordinaire).

Dosage indirect du bioxyde argentique et du sulfate d'argent par le calcul. Le dit mélange est traité avec de l'eau et de l'acide azotique, et placé après la décomposition du bioxyde dans un exsiccateur à vide (avec de l'acide sulfurique et de la chaux); il restera un mélange d'azotate d'argent et de sulfate d'argent. La différence en poids avant et après la dernière réaction étant donnée par B, on peut calculer la teneur en bioxyde argentique Ag_2O_2 (voir p. e. pag. 120). Et, connaissant la

quantité du mélange de bioxyde argentique et de sulfate d'argent (avant le traitement avec de l'acide azotique dilué) on connaît de même la teneur en sulfate d'argent.

Dosage direct du sulfate d'argent (autre méthode, voir en haut) et dosage direct, par le calcul, du bioxyde argentique. Le dernier mélange, traité avec de l'alcool abs., laisse le sulfate d'argent indissous, tandis que l'azotate d'argent se dissout, et se laisse par suite doser d'un façon directe, d'où se déduit, par un simple calcul, la teneur en bioxyde argentique (pour cette raison cette méthode est nommée dosage direct par calcul).

Dosage indirect de l'oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent ($SO_4 . zO . Ag_2$). Cela se fait par la quantité désignée en haut par A. Celle-ci peut aussi être évaluée d'une façon directe (voir le mémoire précédent quant à ce sujet, concernant $AzO_3 . 2O . Ag$), mais, il est plus que probable, d'une façon beaucoup moins correcte.

Dosage direct de l'eau. L'absence d'eau est démontrée en se servant du même appareil que pour ce dosage dans l'analyse du peroxy-azotate d'argent (voir les Mémoires antérieurs).

Dosage de l'oxygène excédant total. On se sert encore du dit appareil.

Autres méthodes suivies de dosage. Voir les analyses.

Il semble bien permis d'admettre, que les quantités de *B* et de *A* peuvent être déterminées avec une accuratesse extrême, vu p. e., que le tout se fait dans un tube d'essai (et cela avec les précautions nécessaires). La quantité *B* faisant connaître la teneur en bioxyde argentique et par suite celle en sulfate d'argent, et celle de *A* don-

nant la teneur en oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent (pas du bioxyde argentique), et ces trois restes formant tout le composé, il s'ensuit, que ce chemin surtout sera à suivre pour s'assurer de résultats numériques très exacts. Mais il va de soi même, que même une méthode assez parfaite d'analyse ne saurait pouvoir annuler quelques impuretés du produit, et cela se présente probablement dans le cas qui nous occupe.

Résultats numériques d'analyse (voir auparavant sur les détails). Il sera seulement question ici de produits dont la préparation mérite assez de confiance quant au degré de pureté; ce qui veut dire en premier lieu, obtenus dans des circonstances ordinaires (en supposant que dans le mode de préparation les améliorations principales soient introduites, décrites dans ce Mémoire). On a accepté d'ailleurs, qu'un maximum en oxygène excédant (soit total, soit de l'oxy-sulfate d'argent: $SO_4 . zO . Ag_2$) répond à un maximum de pureté du produit, ce qui va du reste plutôt de soi-même. Choisies dans ce sens, les analyses ont donné [1]) les résultats suivants:

	N°. 11	N°. 12	N°. 14	N°. 16	N°. 17	N°. 18
oxygène excédant (de l'oxy-sulfate d'argent)	4.67 (plutôt 4.667)	4.67	4.55	4.52	4.75	—
bioxyde argentique	62.01	62.36	—	—	—	—
sulfate d'argent	33.32	32.97	—	—	—	—
	100	100				
oxygène excédant total	—	—	—	—	—	8.53.

Le formule $5 Ag_2O_2 . 2 (SO_4 . 3 O . Ag_2) = 5 Ag_2O_2 . 2 SO_7 Ag_2$ exige:

[1]) Voir ce mémoire pag. 119—136.

oxygène excédant (de l'oxy-sulfate d'argent)	4.90
bioxyde argentique	63.26
sulfate d'argent	31.84
	100
oxygène excédant total	8.98.

Sur la formule. D'après ces données et la dite formule, qui relativement y répond suffisamment, le produit d'électrolyse contient un peu moins d'oxygène excédant que ne l'exige la théorie, mais en revanche un peu trop de sulfate d'argent (voir plus loin quant au bioxyde argentique). La réaction se passe de la sorte, que l'électrolyse fait bien naître de l'acide sulfurique libre, mais qu'au delà d'une certaine limite, l'acide sulfurique libre décompose le produit noir d'électrolyse, et la réaction prend le sens inverse que voici:

$$5\,Ag_2O_2 . 2\,SO_7Ag_2 + 5\,SO_4H_2 = 7\,SO_4Ag_2 + 11\,O + 5\,H_2O.$$

Il est clair, que la probabilité est grande, que le produit d'électrolyse contient tant soit peu de sulfate d'argent libre, en prenant en considération la solubilité assez limitée de ce sel. Et c'est seulement à force d'une neutralisation permanente, que cet obstacle est plus ou moins à surmonter.

Les analyses laissent entrevoir, comme il semble, une teneur en bioxyde argentique un peu trop basse, mais en calculant le bioxyde et le sulfate d'argent d'après la formule adoptée (du moins pour le présent) sur 4.67 p. 100 d'oxygène excédant (de l'oxy sulfate d'argent: $SO_4 . 3\,O . Ag_2$), on a la relation:

oxygène excédant	4.67	relation théorique,
bioxyde argentique	60.29	
sulfate d'argent	30.34	

d'où l'on pourrait conclure, que les préparations N°. 11 et

N°. 12 ne contiennent pas seulement du sulfate d'argent libre, mais encore du bioxyde argentique libre. Mais on n'y insiste pas à présent, surtout pour ce qui concerne la présence de bioxyde argentique libre, en laissant ce point à des recherches ultérieures. Remarquons seulement encore, qu'une décomposition spontanée donne lieu à la présence de ces deux corps, dont le bioxyde pourrait être décomposé seulement en partie par de l'acide sulfurique libre (relativement en excès; voir auparavant).

En prenant la somme de: $4.67 + 60.29 + 30.34 = 95.3$, on a: $100 - 95.3 = 4.7$ p. 100 pour le sulfate et le bioxyde argentique libres. Une différence relativement petite en oxygène excédant a donc une influence très prononcée sur la teneur du produit d'électrolyse en sulfate et bioxyde argentique. Si l'acide sulfurique libre n'intervient pas ou peu, la formule serait pourtant à déterminer; mais c'est un point à étudier encore. Il y a lieu en effet de supposer, que pour la plus grande partie le sulfate d'argent et aussi le bioxyde argentique (libres) sont présents par suite d'une décomposition spontanée, la neutralisation ayant été réalisée d'une façon permanente (mais pourtant encore susceptible d'amélioration), et la réaction admettant la présence d'une certaine quantité d'acide sulfurique libre. Cela étant ainsi, la relation trouvée de bioxyde et de sulfate argentique sera bien à peu près exacte; en tout cas on doit se tenir aux résultats numériques de l'analyse. Et ces résultats répondent assez bien à la formule: $5\,Ag_2O_2 . 2\,(SO_4 . 3\,O . Ag_2)$, mais pas p. e. à la formule:

$$6\,Ag_2O_2 . 2\,(SO_4 . O_3 . Ag_2),$$

ou ce qui est le même à:

$$3\,Ag_2O_2 . SO_4 . O_3 . Ag_2,$$

soit pour le bioxyde et le sulfate argentique la relation: $\frac{3\,Ag_2O_2}{SO_4\,Ag_2} = 2.38$, ce qui diffère trop de $\frac{5\,Ag_2O_2}{2\,SO_4Ag_2} = 1.98$ (on trou-

vait p. e. pour N°. 11: 1.86); le quotient étant pour $4\,Ag_2O_2$ et $2\,SO_4Ag_2$, ou $\frac{2\,Ag_2O_2}{SO_4Ag_2} = 1.59$, ce qui s'écarte de même trop de 1.98.

Sur la formule plus en détail. On avait accepté la formule $3\,Ag_2O_2 . AzO_5Ag$ pour le peroxy-azotate d'argent (voir les Mémoires antérieurs), et les mêmes arguments peuvent servir pour la formule $5\,Ag_2O_2 . 2\,(SO_4 . 3\,O . Ag_2)$ du peroxy-sulfate d'argent, en tant qu'on envisage ces corps comme des combinaisons moléculaires de bioxyde argentique et de sels d'argent d'un acide oxy-sulfurique et d'un acide oxy-azotique. L'analogie de ces deux corps, quant à la formation et la décomposition, est remarquable; p. e. ces deux corps, chauffés avec de l'eau, laissent indissous du bioxyde argentique en dissolvant l'azotate ou le sulfate d'argent, de l'oxygène devenant libre de l'oxy-azotate et de l'oxy-sulfate d'argent:

$$3\,Ag_2O_2 . AzO_5Ag_2 = 3\,Ag_2O_2 + AzO_3Ag + OO$$
$$5\,Ag_2O_2 . 2\,SO_7Ag_2 = 5\,Ag_2O_2 + 2\,SO_4Ag_2 + 3\,OO.$$

On pourrait s'étonner de la relation de 5 : 2, celle de l'autre corps étant de 3 : 1; mais comme on l'a déjà dit, les données analytiques ne permettent pas d'adopter une autre relation. Pour se faire une idée plus simple de la structure, on pourrait se figurer avoir:

$$5\,Ag_2O_2 . 2\,(SO_4 . 3\,O . Ag_2) = 5\,Ag_2O_2 . 2\,SO_7Ag_2$$
$$= 3\,Ag_2O_2 . SO_7Ag_2 + 2\,Ag_2O_2 . SO_7Ag_2,$$

soit une combinaison de ces deux combinaisons moléculaires. Mais cette conception n'a pas beaucoup de valeur, étant tout-à-fait arbitraire. Il vaut mieux alors, à ce qu'il semble, admettre que $2\,(SO_4 . 3\,O . Ag_2) = 2\,SO_7Ag_2$ forme un reste de la formule $S_2O_{14}Ag_4$, p. e. $S_2O_{12}Ag_4 = 2\,SO_6Ag_2$, ceux-ci étant combinés par deux atomes d'oxygène (2 O):

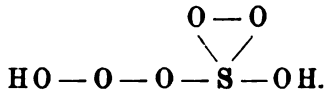
$$Ag_2O_6S - - O - O - SO_6Ag_2.$$

On comprend, qu'il est probable, la formule étant:

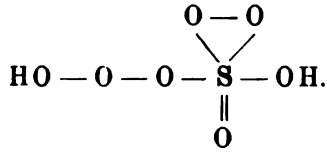
$$5\,Ag_2O_2 \,.\, 2\,SO_7Ag_2,$$

que les deux S seront soudés ensemble.

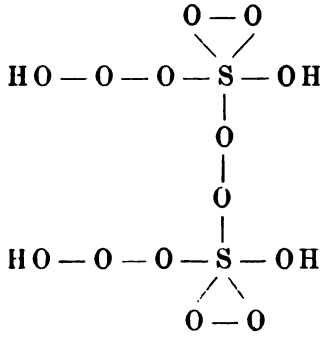
Quant à la structure de l'acide SO_6H_2 (voir SO_6Ag_2, qui y répond), on pourrait accepter p. e. celle-ci:



La structure de SO_7H_2 (voir SO_7Ag_2) comme telle serait alors:



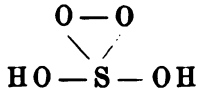
Mais d'un point de vue théorique la structure sera alors plutôt (voir $S_2O_{14}Ag_4$):



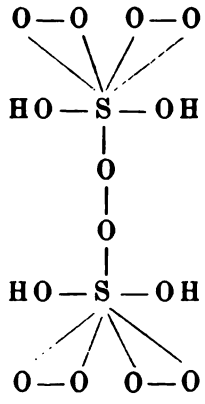
soit un acide:

$$S_2O_{10} \,.\, 4\,OH = S_2O_{14}H_4,$$

ou en envisageant l'acide sulfurique comme étant symétrique, soit p. e.:



p. e. ainsi:



L'étude de l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate d'argent a fourni des résultats analytiques, et a donné lieu à des spéculations théoriques, qui semblent pouvoir être résumées, plus ou moins, de la manière suivante.

1°. L'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate d'argent offre beaucoup de difficultés, vu la solubilité assez limitée de ce sel. Et encore on a cru devoir réduire la concentration d'une solution saturée à la moitié [1]) (pour éviter la présence de sulfate d'argent libre dans le produit d'électrolyse); de sorte que celle-ci est environ cent fois plus petite que la concentration de la solution d'azotate d'argent (que l'on employa il y a quelque temps pour l'électrolyse); de ces données on peut se faire quelque idée des dites difficultés. C'est en premier lieu l'acide sulfurique libre, que fait naître l'électrolyse, qu'il faut éliminer, car au delà d'une certaine limite, cet acide tend à renverser en quelque sorte la réaction électrolytique, de telle façon, que le produit noir est transformé de nouveau en sulfate d'argent.

---

[1]) Voir ce mémoire, pag. 91—107.

2°. Afin de surmonter cette difficulté, il faut p. e. neutraliser la solution d'une façon permanente pendant l'électrolyse, qui exige quelques jours (nuit en jour), si l'on veut se procurer la quantité exigée pour une bonne analyse. On installa, pour atteindre ce but, tout un appareil, qui permet de filtrer la solution par du carbonate d'argent, et cela par moyen d'une petite vis d'Archimède, mise en mouvement par une horloge (mise en mouvement à son tour par un poids de 50 kilogr.); cette vis s'empare d'une partie de la solution (rendue acide par l'électrolyse), près de l'anode, pour la faire tomber sur un filtre avec du carbonate d'argent; plus ou moins neutralisée, cette solution retourne près de la cathode; et ainsi de suite. Pour atteindre le but il a fallu une série de modifications successives [1]), qui cependant ne sont pas encore terminées.

3°. Le corps en question est cristallin, comme c'est le cas avec le peroxy-azotate d'argent, mais la couleur du premier vire moins au noir que celle de l'autre produit. Les cristaux (qui ont l'air d'avoir environ la même forme cristalline que le produit d'électrolyse de l'azotate d'argent) sont de même microscopiques et groupés en aiguilles (ramifiées), ce corps étant aussi un assez bon conducteur pour l'électricité (et fonctionnant par conséquent comme anode pendant l'électrolyse).

Chauffé avec de l'eau, du bioxyde argentique [2]) Ag_2O_2 reste indissous (comme c'est le cas avec le peroxy-azotate d'argent).

4°. Le corps en question, nommé provisoirement peroxy-sulfate d'argent, a beaucoup d'analogie avec le peroxy-azotate d'argent. C'est ainsi p. e., que la formule du premier est à représenter par $x\,Ag_2O_2 . y\,(SO_4 . z\,O . Ag_2)$, tandis que celle de l'autre est $x\,Ag_2O_2 . y\,(AzO_3 . z\,O . Ag)$; et cela surtout en se basant sur le fait que, chauffé avec de

---

[1]) l. c. pag. 106—109; 118; 131, 132.

[2]) l. c. pag. 102.

l'eau, il reste comme résidu du bioxyde argentique (voir 3°), de l'oxygène devenant libre, et de l'azotate ou du sulfate d'argent entrant en solution. Quant à la valeur de x, y et z, les analyses [1]) semblent, du moins pour le moment, conduire à la formule: $5\ Ag_2O_2 . 2(SO_4 . 3O . Ag_2)$, donc $5\ Ag_2O_2 . 2\ SO_7Ag_2$, x étant $= 5$, $y = 2$ et $z = 3$. Il se peut pourtant, que des analyses ultérieures conduiront encore à quelque changement dans cette formule, et cela surtout, parce que le produit d'électrolyse n'a pas encore été obtenu suffisamment pur (ce qui du reste ne sera pas à atteindre peut-être). Mais pour le moment, il faut s'en tenir à cette formule, et alors on sera tenté d'admettre plutôt l'existence d'un acide [2]) $S_2O_{14}H_4 = S_2O_{10} . 4\ OH$, que celle de $SO_7H_2 = SO_5 . 2\ OH$. Le corps est du reste exempt d'eau, [3]) ce qui a été prouvé en se servant du même appareil qu'autrefois. La difficulté à combattre se trouve dans la nature même du corps, d'être assujetti à une décomposition spontanée, et de se décomposer sous l'influence de l'acide sulfurique libre [4]), formé par suite de l'électrolyse; et c'est la combinaison de ces deux causes d'erreur, se joignant à la solubilité restreinte du sulfate d'argent, qui pourrait faire manquer tout raisonnement fondé sur des données analytiques. Et probablement le tout ferait défaut, si le produit en question n'était pas un assez bon conducteur d'électricité, et si par conséquent le dépôt de ce corps ne fonctionnât pas comme anode; et il y a lieu de présumer, que la partie décomposée (voir en haut) s'unit de nouveau, du moins partiellement, vu que de l'oxygène électrolytique libre se trouve probablement partout, où se trouve le dépôt du produit en question.

On a accepté du reste, qu'un maximum en oxygène

---

[1]) l. c. pag. 137.
[2]) l. c. pag. 138.
[3]) l. c. pag. 133.
l. c. pag. 138.

excédant (de l'oxy-sulfate d'argent $SO_4 . zO . Ag_2$) répond à un maximum de pureté; des analyses de produits avec relativement peu d'oxygène excédant ont été rejetées.

Il est à remarquer que, d'après la dite formule, 1 molécule du corps donnerait 11 O en oxygène excédant total. Calculé sur 100 p. celui-ci diffère relativement peu de l'oxygène excédant du peroxy-azotate d'argent (soit 8.98 et 8.46). Quant à la relation de l'oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent et de l'oxy-azotate d'argent, et de l'oxygène excédant du bioxyde argentique dans le peroxy-sulfate d'argent et le peroxy-azotate d'argent, celle-ci serait alors de 6 : 5 et de 2 : 3 (ou de 6 : 9).

5. Le mode d'analyse du produit est donné. [1]) Le chemin suivi en général est d'une grande simplicité; par cela même il pourra fournir des résultats numériques très exacts (au point de vue analytique). La matière à analyser étant traitée d'abord avec de l'eau, puis avec de l'acide azotique, en chauffant dans ces deux cas au bain-marie (dans un tube d'essai), et en laissant ensuite évaporer la partie liquide (dans un exsiccateur à vide), on obtient deux valeurs numériques A et B, dont A représente l'oxygène excédant de l'oxy-sulfate d'argent ($SO_4 . zO . Ag_2$), tandis qu'on peut calculer de B la teneur en bioxyde argentique, qui à son tour fait connaître la teneur en sulfate d'argent (le résidu, après le traitement avec de l'eau, étant un mélange de ces deux corps), ces trois corps composant ensemble la matière primitive. Des dosages directs, surtout de sulfate d'argent, servent de contrôle pour la méthode suivie.

En poursuivant l'étude du peroxy-sulfate d'argent, on fera d'abord encore des analyses de plusieurs préparations nouvelles, en laissant changer davantage les conditions de

---

[1]) l. c. pag. 135.

formation, comme contrôle pour la composition de ce produit. Car un acide de la formule SO_7H_2, ou $S_2O_{14}H_4$ ($= 2\ SO_7H_2$; l'acide persulfurique [1]) serait $S_2O_8H_2$) est bien digne d'une étude assez rigoureuse. Aussi s'agit-il d'une série de combinaisons du bioxyde argentique avec un sel argentique d'oxy-acides (intéressantes à un double point de vue, soit comme telles, soit surtout en vue des oxy-acides), dont le domaine touchera sans doute à la chimie du carbone on continuera à travailler dans ce sens.

Utrecht, le 27 Déc. 1898.

---

[1]) Voir le mémoire suivant.

Action des alcalis sur les sucres. VI.
Le maltose, le lactose et le mélibiose,

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET W. ALBERDA VAN EKENSTEIN.

Dans une note antérieure nous avons remarqué [1]), que le sucre de lait et le maltose, sous l'influence des alcalis, subissent une décomposition comparable à l'inversion ordinaire par l'action des acides, le saccharose dans les mêmes circonstances n'étant pas attaqué. Nous n'avons pu faire cependant que quelques observations bien établies; la réaction est tellement complexe, qu'elle ne se prête pas à une étude ultérieure.

Si l'on chauffe 10 gr. de maltose, dissous dans 50 c. c. d'eau, avec 10 c. c. de potasse normale pendant 3 h. à 100°, la réaction alcaline a disparu; on peut démontrer que du glucose s'est formé par le fait, que ce sucre s'est transformé en mannose qui peut être isolé sous forme de son phénylhydrazone [2]). On obtient environ 0.4 gr. de mannosehydrazone pur, soit environ la moitié de la quantité que donne le glucose seul. Si l'on fait fermenter la solution, on

---

[1]) Ce Rec. 15, 96.

[2]) Ces deux réactions, la transformation de glucose en mannose par un peu d'alcali, et la précipitation du mannose comme hydrazone insoluble, peuvent servir pour rechercher la présence, mêmes de quelques pourcents, de glucose (ou de fructose) dans un sirop.

obtient un résidu fortement dextrogyre ($[\alpha]_D > 100°$), dont le pouvoir réducteur est sensiblement la moitié de celui du glucose. Ce résidu non fermentescible, hydrolysé par un acide dilué, donne du glucose, et est par conséquent de nouveau fermentescible. Il s'agit donc très probablement d'un anhydride de glucose; le maltose s'était décomposé par conséquent entre autres en glucose et en un corps qui par hydrolyse donne du glucose.

Ces observations sur le maltose sont conformes à celles qui ont été faites avec le lactose. Ce sucre traité de la même façon fait naître du galactose; on peut le séparer sous forme de méthylphénylhydrazone qui, décomposé au moyen de benzaldéhyde, a donné des cristaux (rendement ± 15 p. 100) identifiés comme du galactose. Le glucose ne se forme pas simultanément, aucune trace du moins du phénylhydrazone de mannose n'a été obtenu; une expérience spéciale ayant prouvé que 1 p. 100 de glucose aurait dû être trouvé. Il paraît que l'autre moitié de la molécule du lactose est présente sous forme d'anhydride de glucose, comme dans le cas du maltose. Une petite quantité de ψ tagatose, isolé à l'état cristallin, s'était bien formé; cette formation est due évidemment à l'action de l'alcali sur le galactose formé.

L'hydroxyde de plomb fait naître également du galactose et pas non plus de glucose.

Le mélibrose se comporte comme le lactose, le galactose se forme sous l'influence de la potasse ou de l'hydroxyde de plomb, tandis que la formation de glucose n'a pu être prouvée.

Nous voulons remarquer encore, que la décomposition du lactose par un alcali en galactose et en une substance qui n'est pas du glucose mais qui hydrolysée, fait naître ce sucre, n'est pas d'accord avec la formule de constitution du lactose, établie par M. Fischer. Ce savant a prouvé par quelques relations et déductions, qui pour chacun sont évidentes, que le groupe aldéhydique du lactose appartient

à cette moitié de la molécule qui, par inversion, donne le glucose. De la transformation au moyen d'un alcali il résulte (d'après ce qu'il nous semble, d'une façon également évidente) que ce groupe aldéhydique du lactose appartient à la moitié de la molécule qui fait naître le galactose.

Nous ne pouvons pas éclaircir cette contradiction; probablement il s'agit d'une forme tautomère du lactose; peut-être d'une des différentes modifications de ce sucre, étudiées surtout par M. Schmoeger [1]) et qui pourrait se former sous l'influence des alcalis.

Amsterdam, Déc. 1898.

---

[1]) Voir v. Lippmann. Chemie d. Zuckerarten, p. 840 e. s.

Les combinaisons benzaliques de quelques alcools polyatomiques,

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET W. ALBERDA VAN EKENSTEIN.

En nous occupant de la question de la constitution et de la configuration de quelques produits de transformation des sucres par les alcalis, p. e. de celles du ψ-tagatose, la nécessité se fit sentir d'avoir, réunies ensemble, les constantes physiques des produits de condensation des hexites avec la benzaldéhyde, découverts par M. MEUNIER. La majorité de ces substances a été préparée par M. E. FISCHER; les deux dérivés de la sorbite et celui de la mannite sont dus à M. MEUNIER; nous y avons ajouté la dibenzalrhamnite.

Les déterminations de solubilité que nous donnons dans la liste sont d'une exactitude suffisante pour pouvoir servir à l'identification des hexites, surtout si elles sont combinées avec les autres données qui, à l'exception des points de fusion, étaient à peu près inconnues jusqu'ici.

Les dérivés de la dulcite et de l'idite ont été préparés au moyen d'acide chlorhydrique; les autres avec de l'acide sulfurique.

L'analyse de la dibenzalrhamnite a donné les résultats suivants:

0.1916 gr. ont donné 0.4888 gr. CO_2 et 0.1074 gr. H_2O.

Trouvé		Calculé p. $C_{20}H_{22}O_5$
69.6	C	70.0
6.2	H	6.6

NOM.	des solutions de $^1/_2$ à $^1/_4$ p. 100.	des alcools libres (0.5 p. 100) avec molybdén. d'amm. [1].		Dissous dans 10 c. c. de la solution saturée à la temp. ordin. (16° à 18°).			Décomp. par ébullition avec 20 fois le poids de H_2SO_4 norm. après env.	Point de fusion.
		$^{0.75}/_{24}$ mol.	après add. de 2 c. c. H_2SO_4 norm. sur 25 c. c.	acétone.	chloroforme.	alcool.		
dibenzalérythrite . .	0° (chloroforme)	0°	0°	34 m.gr.	364 m.gr.	2 m.gr.		201° F.
monobenzalarabite. .		— 42°	— 94°					152° F.
dibenzaladonite . . .	0° „	0°	0°	64 „	136 „	14 „		165° F.
dibenzalxylite . . .	0° „	—	—	110 „	85 „			175° F.
dibenzalrhamnite . .	— 55° „	— 43°	— 115°	70 „	255 „	110 „	$1^1/_2$ h.	203°
monobenzal-d-sorbite .	+ 6° (alcool)	—	—	très-facilement soluble				175° M.
dibenzal-d-sorbite . .	+ 29° (acétone)	+ 41°	+ 90°	544 „	16 „	10 „	$^1/_2$ h.	163° M.
tribenzalmannite . .	— 13° (chloroforme)	+ 43°	+ 120°	42 „	875 „	10 „	8 h.	213° à 218° F.
tribenzal-l-idite [2]) . .	— 6° (acétone)	+ 107°	+ 37°	47 „	17 „	5 „	2 h.	215° à 218° F.
tribenzal-d-talite [3]). .	— 40° (chloroforme)	+ 60°	+ 8°	30 „	442 „	traces	6 h.	210° F.
dibenzaldulcite . . .	0° „	0°	0°	42 „	83 „	„		215° à 220° F.
dibenzalperséite. . .	— 60° (acétone)	+ 48°	+ 132°	4 „	traces	2 „		230° à 235° F.

[1]) Méthode de Gernez. Voir Landolt. Das optische Drehungsvermögen, pag. 228.
[2]) Préparé de l'acide l-idonique.
[3]) Préparé de l'acide d-talonique.

A cause de la faible solubilité de la plupart des combinaisons benzaliques, les $[\alpha]_D$ ne sont exacts qu'à 2° près. Ceci suffit pourtant pour pouvoir les identifier.

En examinant cette liste on voit aisément, que les différences de plusieurs benzalhexites, dont les points de fusion s'approchent souvent sans être distincts, sont considérables en ce qui conserne les solubilités et les pouvoirs rotatoires spécifiques. Il en est ainsi des alcools libres, examinés d'après la méthode de Gernez en présence du molybdénate d'ammoniaque.

Dans un mémoire ultérieur on trouvera quelques applications de ces données [1]).

Amsterdam, Déc. 1898

---

[1]) Les nitrobenzaldéhydes donnent également des produits de condensation cristallisés avec quelques hexites, quoique difficilement.

Sur la réalisation d'un liquide optiquement vide,

PAR *M.* W. SPRING.

On sait depuis longtemps qu'un éclairage puissant rend visibles les poussières répandues dans l'air: celles-ci s'illuminent en quelque sorte et circulent comme des points brillants dans le faisceau lumineux. Si les grains de poussière sont d'une ténuité telle qu'ils pourraient échapper à un examen au microscope, le rayon lumineux les découvre encore, mais l'aspect du phénomène est différent: au lieu de particules s'agitant en tout sens, on ne voit plus que la trace tranquille de la lumière, et l'air apparaît comme lumineux par lui même. Il est toutefois aisé de s'assurer que cette illumination de l'air est provoquée par la présence de corpuscules solides. Si l'on place un tisonnier rougi sous le faisceau lumineux, l'illumination cesse en cet endroit, par suite de la suppression, par combustion, des grains de poussière. TYNDALL, à qui l'on doit cette vérification, conclut justement de là que les poussières de l'air sont de nature carbonée, c'est-à dire organique.

On se rappelle que le célèbre physicien anglais s'est servi de cette propriété de la lumière de s'irradier sur les corps suspendus dans un milieu, pour étudier les condensations nuageuses que la lumière électrique détermine au sein d'un gaz raréfié renfermant des vapeurs décomposables. Il conclut à la formation véritable de gouttelettes infiniment petites dont la présence n'aurait pu être autre-

ment soupçonnée, et il dit, explicitement, que l'illumination d'un gaz sous l'action d'une lumière puissante prouve que celui-ci est chargé de particules plus denses, en d'autres termes: qu'il n'est pas optiquement vide. On connait l'emploi qu'il a fait de cette remarque pour expliquer la luminescence du ciel et l'origine de sa couleur bleue.

Peu de temps après que Tyndall eut publié le résultat de ses recherches, A. Lallemand, professeur à Lyon [1]), éclaira, de son côté, par un faisceau de rayons solaires, différents liquides soigneusement distillés, tels que l'eau, les acides azotique et chlorhydrique, l'ammoniaque, ainsi qu'un grand nombre de liquides d'origine organique: sulfure de carbone, hydrocarbures, etc. Chaque fois il put constater une illumination: ces liquides ne laissaient pas passer simplement la lumière, mais ils la renvoyaient en même temps dans toutes les directions autour de l'axe du faisceau.

Lallemand avait reproduit de la sorte, au moyen de liquides, les expériences faites par Tyndall sur les mélanges de gaz raréfiés; mais la conclusion qu'il en tira fut bien différente. Se refusant à croire qu'un liquide distillé avec tous les soins voulus, pût renfermer des particules en suspension, quelles que microscopiques qu'elles fussent, il pensa que l'on ne devait plus invoquer un effet de réflexion particulaire, mais attribuer nécessairement l'illumination à une propagation latérale du mouvement vibratoire de la lumière au sein de l'éther condensé du milieu réfringent. Il supposa même qu'il „existe, pour chaque corps transparent et pour „chacune des radiations simples, un coefficient d'illumination „complémentaire du coefficient de transmission" et que „l'ab„sorption partielle d'une radiation simple par une épaisseur „déterminée de ce milieu, résulte de la propagation latérale „du mouvement vibratoire qui lui correspond".

Ces conclusions étaient de la plus haute importance pour la théorie physique de la lumière et, partant, pour l'inter-

---

[1]) Comptes rendus, t. LXIX, p. 189; 1869.

prétation des phénomènes lumineux observés dans la nature, particulièrement dans les eaux des mers et des lacs. Elles ne furent cependant pas acceptées sans contestation.

I. L. Soret avait déjà attribué les phénomènes d'illumination des eaux naturelles à la présence de corpuscules en suspension et, dans un article intitulé: Sur l'illumination des corps transparents, [1]) il combattit la manière de voir de Lallemand. Sans faire état des objections théoriques qu'elles peuvent soulever, il cita les résultats auxquels il était arrivé lui même en poursuivant ses expériences sur ce sujet et il répéta que c'est bien à des particules en suspension qu'il fallait attribuer l'illumination des corps en général et celle de l'eau en particulier.

Toutefois les expériences de Soret n'ont pas fourni une preuve décisive, car elles n'ont pu être faites à l'aide d'un liquide optiquement vide. Les liquides soumis à l'examen montraient, d'une manière persistante, la trace du faisceau lumineux qui les éclairait; ils n'étaient donc pas optiquement vides. La distillation conduite avec les plus grandes précautions produisait bien une atténuation de l'illumination, mais jamais son extinction totale.

L'éminent physicien de Genève dit lui même que „ses „expériences montrent la difficulté, si ce n'est l'impossibilité, „d'obtenir de l'eau absolument privée de corpuscules en „suspension".

La solution du problème tournait donc dans un cercle vicieux; on concluait de l'illumination à la présence de particules sans s'être assuré, par un autre moyen, de leur présence réelle. Il est donc bien naturel que Lallemand ait maintenu son opinion dans la réponse qu'il a faite [2]) aux critiques de Soret. Il était d'ailleurs poussé par des observations qui lui paraissaient indépendantes de la présence des corpuscules. Il avait cru voir que les liquides s'illumi-

---

[1]) Comptes rendus, T. LXIX, p. 1192; 1869.

[2]) l. c. T. LXIX, p. 1294; 1869.

naient avec d'autant plus d'intensité que leur densité était plus grande et leur indice de réfraction plus élevé: ainsi, une solution saturée de phosphore dans le sulfure de carbone, donnait une illumination latérale bien supérieure à celle du sulfure de carbone pur. D'un autre côté, LALLEMAND avait constaté l'illumination de corps solides tels que les verres employés par les opticiens, et il lui semblait impossible d'invoquer, dans ce cas, la réflexion particulaire [1]).

En somme, la question est restée ouverte: nous ne savons pas encore d'une manière certaine si, oui ou non, l'illumination des liquides sous l'influence d'un éclairage intense est la manifestation d'une propriété particulière de la matière transparente ou seulement le résultat d'un accident dû à la présence de substances étrangères de réfrangibilité différente de celle du milieu qui les contient. J'ai pensé que le problème valait la peine d'être poursuivi, non seulement parce qu'il touche à un point fondamental de la physique, mais aussi parce qu'il n'est pas étranger, ainsi que je l'ai fait remarquer plus haut, à l'interprétation de certains phénomènes observés dans les eaux de la nature.

Le but de la présente note est de faire connaître le résultat de mes observations. On verra qu'elles démontrent véritablement que l'illumination n'est qu'accidentelle et qu'elle n'apparaît comme propriété physique des liquides homogènes, que si l'on a affaire à une substance fluorescente dans l'acception vraie du mot.

Expériences nouvelles.

La méthode à suivre dans la solution de la question qui

[1]) Je m'occuperai, dans un article à venir, de l'illumination des corps solides observée aussi par LALLEMAND. Celle-ci me paraît de nature particulière, autant que je puis en juger par les expériences en cours d'exécution.

nous occupe devait se trouver dans la réalisation d'un liquide optiquement vide. En cas de succès, le problème pouvait être regardé comme résolu.

J'ai essayé de débarasser les liquides des particules solides qu'ils pouvaient tenir en suspension par différents procédés; les uns ont été inefficaces, mais les autres ont réussi. Je les ferai connaître tous à titre de renseignement, sans cependant m'étendre plus qu'il n'est utile sur les premiers.

I. *Distillation.*

J'ai opéré sur l'eau ainsi que sur diverses substances organiques (hydrocarbures, dérivés halogénés, alcools), mais j'ai chaque fois échoué. Il est même curieux de constater que de l'eau alimentaire de la ville s'illuminait davantage après sa distillation qu'auparavant. La distillation retenait bien les matières fixes solubles, mais ne paraissait pas améliorer l'eau sous le rapport de sa transparence.

La distillation a été bien loin aussi de rendre plus limpides les corps organiques. Même les corps à point d'ébullition peu élevé, tels que les hydrocarbures saturés ou l'alcool méthylique, gagnaient moins en transparence à la suite d'une distillation répétée, que l'eau elle-même. C'est que, bien probablement, elles mouillent mieux et engloutissent plus facilement que l'eau, les fines poussières de l'air qui sont, comme on le sait, pour la plus grande partie, de nature organique.

Cette manière de se comporter à la distillation explique sans doute pourquoi Lallemand a pu observer une illumination plus forte des matières organiques que de l'eau, et comment il a pu être amené à tirer de là une conclusion à laquelle il a été fait allusion plus haut. Nous verrons plus loin que les hydrocarbures à point d'ébullition élevé, accusent

une fluorescence propre. Celle-ci, jointe à l'illumination due au défaut de transparence, peut faire comprendre comment LALLEMAND a rattaché ce phénomène à l'accroissement de la densité et de la réfrangibilité.

La distillation n'ayant donné qu'un résultat négatif au regard de la transparence des liquides, il est inutile de reproduire le détail des précautions qui ont été prises pour dépouiller les appareils distillatoires des poussières qui pouvaient adhérer à leur surface et pour opérer dans un air aussi pur que possible; il me suffira de dire que je me suis placé dans les conditions indiquées par STAS [1]) quand il a préparé des corps ne révélant plus la raie du sodium à l'examen spectral. SORET n'a donc certainement pas eu tort de mettre en doute (voir plus haut) la possibilité même d'obtenir de l'eau optiquement vide, par la voie de la distillation.

II. *Filtration.*

La distillation étant sans effet satisfaisant, j'ai essayé la filtration. Comme on avait constaté, depuis longtemps, qu'un tampon d'ouate convenablement tassé et suffisamment épais, retenait les poussières de l'air au point de rendre celui-ci optiquement vide [2]), j'ai voulu m'assurer si les poussières des liquides ne seraient pas retenues également dans des conditions favorables. Le résultat de mes essais a été déplorable, surtout dans le cas de l'eau: après la filtration sur l'ouate, la transparence avait énormément diminué, et en répétant la filtration, sur le même tampon, jusque vingt fois, il ne s'est

---

[1]) J. S. STAS, Recherches chimiques et études spectroscopiques sur différents corps simples. (Oeuvres posthumes). (Mém. in 4° de. L'Acad. Roy. de Belgique, pp. 9 à 27, 1892).

[2]) Voir TYNDALL, Fragments Scientifiques, traduction de H. GRAVEZ; Paris, 1877.

produit aucune amélioration. L'ouate, loin de retenir les poussières de l'eau, lui cédait celles qu'elle avait enlevées à l'air et, ainsi lavée, elle était privée de la propriété de retenir les corpuscules autrement que comme obstacle mécanique. Il est à supposer que l'ouate sèche retient les poussières de l'air non par simple filtration, mais par suite d'un pouvoir d'adhérence spécial, dû soit à une trace d'humidité, soit, peut-être, à un état électrique des fibres du coton sec qui vient d'être froissé. Toujours est-il que ces poussières enlevées par l'action d'un liquide, se répartissent dans celui-ci d'une façon homogène, comme si elles étaient douées d'un pouvoir répulsif vis-à-vis d'elles-mêmes.

Après l'ouate, j'ai essayé le noir animal comme filtre. J'étais parvenu, en effet, dans un travail précédent [1]) à préparer des solutions de différents sels incolores, transparents au point de laisser passer visiblement la lumière du ciel serein par une épaisseur de 26 mètres, en filtrant, à plusieurs reprises, ces solutions sur une colonne de noir animal de 10 centimètres de haut. J'ai donc agité, d'abord, chacun des liquides à examiner avec du noir animal préalablement calciné au rouge en vase clos, puis je l'ai soumis à une filtration répétée sur une couche de noir couvrant une couche de perles de verre. Lorsque le filtre est formé, c'est-à-dire quand le liquide n'entraîne plus de parcelles de charbon, on obtient, à la vérité, par ce procédé, un filtrat paraissant absolument limpide à la lumière du jour; néanmoins, il s'illumine encore, bien que faiblement, sous l'influence de la lumière électrique condensée par un système de lentilles en un faisceau conique. Les liquides organiques se sont comportés comme l'eau, c'est-à-dire qu'ils se sont améliorés par la filtration sur le noir animal, mais ils n'ont jamais perdu tout-à-fait leur faculté de s'illuminer.

Je ne m'arrêterai pas davantage à ces procédés ineffi-

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., T. XXXI, p. 640; 1896.

caces pour passer immédiatement à la relation de ceux qui m'ont donné décidément un résultat ne laissant rien à désirer.

III. *Électricité.*

J'avais constaté, l'année précédente [1]), qu'un liquide tenant en suspension des particules si fines qu'elles ne se déposaient plus par le repos, se clarifiait lentement par l'action d'un courant électrique de forte tension, mais de faible intensité. C'était, en somme, une application particulière d'une expérience par laquelle FARADAY avait prouvé l'électrisation polaire des corps mauvais conducteurs.

Des brins de fils de soie dispersés dans de l'essence de térébentine accourent, d'après FARADAY, de tous les points du liquide et forment une chaîne continue d'un pôle à l'autre de la communication électrique.

J'ai donc formé un léger précipité de silice dans de l'eau pure et j'ai exposé le liquide déposé dans un tube de verre en U à l'action d'un courant de 16 volts, fourni par un accumulateur. Après huit à neuf heures, la silice s'était rassemblée à la cathode, tandis qu'à l'anode le liquide était devenu complètement limpide. En plaçant alors la branche anodique du tube en U dans le rayon condensé de la lumière électrique, je n'ai pu constater aucune trace d'illumination. L'expérience devient très démonstrative si l'air du laboratoire tient des poussières en suspension, ou si l'on lance une légère fumée sur le chemin de la lumière. L'air s'illumine alors de manière à laisser voir nettement le cône lumineux, mais celui-ci s'interrompt brusquement, comme s'il était coupé, à l'endroit où il entre dans le tube en U, pour reparaître sans altération à sa sortie.

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e Sér., T. XXXV, p. 780; 1898.

Pour varier les conditions de cette expérience, j'ai préparé ensuite une solution d'hydrate de fer colloïdal. Elle titrait 0.352 de Fe_2O_3 par 100 centimètres cubes d'eau et paraissait absolument limpide à la lumière du jour; mais à la lumière électrique, elle s'illuminait d'une manière intense. Soumise à l'action de l'électricité dans le tube en U, elle a été complètement coagulée après dix heures.

Le liquide limpide dans lequel plongeait l'anode de platine s'est montré optiquement vide comme le précédent; du côté de la cathode, le résultat a été moins complet; mais le fait peut être dû à cette circonstance que l'hydrate colloïdal chemine de l'anode vers la cathode et que des particules pouvaient donc n'être pas encore entièrement déposées en cet endroit.

Enfin, j'ai répété cette expérience au moyen d'eau tenant en suspension soit de l'hydrate de zinc, soit de l'hydrate de cadmium. Le trouble a été repoussé dans l'un et l'autre cas à partir de l'anode et, après sept à huit heures, le liquide était devenu également vide au point de vue optique: il ne s'illuminait plus.

IV. *Enveloppement des corpuscules.*

Dans les expériences précédentes, la clarification de l'eau peut être dûe à l'action de l'électricité; cependant le fait n'est pas certain. On peut supposer aussi qu'elle n'est qu'un résultat secondaire de la coagulation électrique du trouble colloïdal. Celui-ci, en se déposant lentement, envelopperait les particules auxquelles l'illumination doit son origine et les entraînerait totalement dans sa chute; on aurait affaire, en somme, à un véritable collage, mais à un collage plus délicat et plus parfait que celui de la clarification d'un liquide trouble à la suite de la coagulation, dans son sein, d'une solution d'albumine ou de gélatine.

Pour vérifier ce que cette supposition pouvait avoir de fondé, j'ai préparé d'abord une solution étendue d'acide silicique. Bien que d'apparence limpide, elle s'illuminait fortement dans la lumière électrique.

Je l'ai additionnée ensuite de quelques centimètres cubes d'eau de chaux, bien déposée, et je l'ai agitée fortement dans un flacon bouché pour empêcher le contact de l'air. Ce liquide, qui s'était troublé par suite de la formation de silicate de calcium, a été abandonné au repos absolu. Après une semaine, il était clarifié et, examiné dans le flacon même, à l'aide de la lumière électrique, il ne s'est pas illuminé; tout au plus pouvait-on voir quelques points briller dans la partie voisine du fond du flacon, là où gisait le dépôt de silicate; c'étaient évidemment des corpuscules de silicate en retard de dépôt.

Au lieu d'une solution d'acide silicique, j'ai fait usage alors d'une solution d'acide carbonique que j'ai additionnée d'eau de chaux. On sait que le carbonate de calcium, ainsi formé, apparaît d'abord à l'état amorphe, peut être colloïdal, car il demeure en suspension dans l'eau s'il n'est pas trop abondant, mais, après quelque temps, il cristallise et se dépose. En examinant le liquide limpide, en ayant soin de ne pas ouvrir le flacon, on le trouve aussi optiquement vide.

J'ai déterminé ensuite la précipitation d'hydrates d'aluminium, de fer, de zinc, de cadmium en vase clos en ajoutant un volume convenable d'une solution de potase à une solution étendue de chlorures de ces métaux. Après agitation prolongée et repos de plusieurs jours, les liquides étaient devenus également optiquement vides, dans chaque flacon.

Ces faits prouvent qu'un précipité qui se forme d'abord à l'état gélatineux, entraîne dans sa chute la totalité des poussières primitivement suspendues dans l'eau. Ce qui justifie sans doute cette conclusion, c'est que la précipitation du sulfate de baryum ou de l'oxalate de calcium, qui sont

grenus, comme on sait, et non gélatineux, en vase clos et à chaud, n'a pas donné de résultat constant; l'eau était tantôt plus facile à illuminer, même après un long repos, et tantôt moins facile qu'avant le passage des sels de baryum ou de calcium.

Après avoir constaté ces faits, j'ai tenu à m'assurer si une filtration directe de l'eau, à travers les précipités gélatineux d'hydrates de fer ou d'alumine, ne pouvait produire un liquide ne s'illuminant plus. Le résultat a confirmé les observations précédentes: la filtration ayant lieu dans l'air, l'eau gagne manifestement de la transparence en passant par les hydrates, mais elle ne devient cependant pas optiquement vide. Le faisceau de lumière électrique y découvre des corpuscules dont le nombre paraît en rapport avec le degré de pureté de l'air. Après un temps de pluie, j'ai obtenu une eau presque vide, tandis que par un vent sec il en a été autrement.

Cette expérience dit pourquoi l'eau alimentaire de la ville de Liège est plus transparente que l'eau distillée. Elle est en réalité de l'eau pluviale filtrée en vase clos à travers les terrains de marne argileuse dans lesquels ont été creusées les galeries de captation. Si l'on abandonne à l'air libre cette eau si transparente, on constate qu'il suffit d'un jour ou deux pour qu'elle s'illumine fortement dans la lumière électrique.

On comprend aussi pourquoi la distillation et la filtration en général ne peuvent fournir des liquides transparents; sans doute réussirait-on, s'il était possible de pratiquer ces opérations complètement à l'abri de l'air, comme on peut le faire dans le cas de la précipitation.

J'ai essayé aussi de débarrasser les liquides organiques de leurs poussières par le procédé de *l'enveloppement*, mais je me suis heurté à un obstacle. Quand on agite de l'alcool méthylique ou éthylique avec de l'hydrate de zinc en poudre, la sédimentation de celui-ci ne se fait plus complètement, comme c'était le cas avec l'eau. On sait d'ailleurs,

par les travaux de Bodländer [1]) ainsi que par mes propres observations [2]) que la sédimentation ne se fait bien que si le liquide est électrolyte à un certain degré. Les substances organiques neutres ne sont pas douées de cette propriété; aussi conservent-elles plus facilement un trouble fin en suspension.

Il n'est donc pas possible de s'assurer, par la méthode dont il est question ici, si un liquide organique possède un pouvoir d'illumination propre ou accidentel. J'incline cependant à regarder les liquides organiques comme ayant une faible fluorescence dans la lumière électrique à partir de l'étage C_4 ou de l'étage C_5 parce que, en interposant entre eux et la source lumineuse un écran jaune (solution d'acide picrique), on supprime en partie l'illumination. Celle-ci paraît donc due non seulement à la puissance de l'éclairage, mais encore à la nature des ondes lumineuses, comme on le voit dans le cas de la fluorescence. Il en était manifestement ainsi avec les hydrocarbures aliphatiques et cycliques que j'ai examinés ainsi qu'avec l'acétate d'amyle et le benzoate d'éthyle. Toutefois il est difficile de se prononcer avec certitude dans cette région du phénomène de l'illumination où deux causes semblent intervenir à la fois.

Observations au sujet des corpuscules qui provoquent l'illumination.

Tyndall s'est assuré que les poussières qui s'illuminent dans l'air sont de nature organique: il n'en est pas toujours de même de celles qui s'illuminent dans l'eau. Quand j'ai soumis à l'éclairage électrique l'eau alimentaire de la ville, le faisceau lumineux ne s'est pas révélé par une traînée

---

[1]) Neues Jahrbuch für Mineralogie, Bd. II, S. 147; 1893.

[2]) Bull. de l'Acad. roy de Belgique, 3e Ser., t. XXXV, p. 780; 1898.

d'aspect uniforme, laiteux, mais plutôt par des points brillants dont on pouvait constater le mouvement quand on les examinait à la loupe; ils ressemblaient alors à des paillettes irisées de toutes couleurs. La même chose pouvait s'observer avec d'autres échantillons d'eau bien limpide, surtout avec les solutions d'acide carbonique. La variété des couleurs démontrait que ces particules n'avaient pas toutes la même épaisseur. On se trouvait, en effet, en présence d'un phénomène de coloration dû à une interférence et non à des matières colorées par elles-mêmes. Il était possible que ces paillettes ne fussent rien autre chose que des bulles de gaz microscopiques, se formant aux endroits où se trouvaient des grains minuscules de poussières solides; par suite de leur petitesse extrême, elles ne pouvaient monter rapidement à la surface du liquide. Pour m'assurer de la chose, j'ai fait le vide au dessus de l'eau contenue dans un ballon en verre et, effectivement, lorsque la dépression fut suffisante, le spectacle de l'illumination devint frappant: chacune des paillettes colorées avait grossi et, dans la même mesure, la réflexion latérale de la lumière avait augmenté. Il s'était formé des milliers de perles lumineuses qui ont gagné, en peu d'instants la surface liquide, ce qui prouve bien que le liquide renfermait des vésicules gazeuses.

J'avais espéré rendre le phénomène plus visible encore en employant, dans une autre expérience, de l'eau saturée de gaz; mais il n'en a pas été ainsi. Une solution concentrée d'acide carbonique donne, dans les conditions indiquées, des bulles trop grosses dès le début, et celles-ci bouleversent le liquide au point de rendre l'observation impossible.

J'ai fait alors une vérification inverse. De l'eau alimentaire placée dans une auge en verre recevait, goutte à goutte, une solution saturée d'acide carbonique s'écoulant par un tube en verre finement effilé, tandis qu'elle se trouvait éclairée par la lumière électrique. Chaque goutte avait de la sorte passé par l'air. Au moment où elle tombait dans l'eau alimentaire, ellle déterminait comme un trouble;

on eut dit que l'on versait de l'eau salie dans de l'eau propre.

En insufflant, enfin, de l'air du laboratoire dans de l'eau optiquement vide, décantée avec soin dans une auge en verre, on pouvait suivre son altération avec la plus grande facilité à l'aide du faisceau lumineux: il a suffi du passage de quelques litres d'air dans les 200 centimètres cubes d'eau soumis à l'observation, pour rendre visible la trace du faisceau lumineux.

Quant aux corpuscules solides auxquels on doit l'aspect estompé, blanc laiteux de la trace lumineuse, elles sont véritablement de nature organique. Je m'en suis assuré en évaporant, à l'abri de l'air, dans un alambic en platine poli à l'intérieur, deux litres d'eau distillée sans les faire bouillir. Il est demeuré un résidu, visible, blanc jaunâtre, qui a charbonné sous l'influence d'une température élevée.

Ces faits démontrent que dans les eaux de la nature la coloration bleue ne peut avoir l'illumination pour cause. En effet, les corpuscules solides ne donnent qu'une illumination d'un blanc laiteux et les vésicules gazeuses sont, de l'une à l'autre, de dimensions si différentes que toutes les couleurs du spectre sont représentées; on remarque même que le rouge et l'orange sont plus fréquents que les couleurs à ondes courtes. La couleur résultante ne peut donc être le bleu; si la compensation n'est pas complète, le liquide doit plutôt paraître rougeâtre. En somme, ces observations confirment les résultats de mes recherches précédentes Sur l'unité d'origine du bleu de l'eau [1]).

---

[1]) Ce Recueil, t. XVIII p. 1 à 12; 1899.

Résumé et conclusions.

Il résulte de l'ensemble des faits précédents qu'on peut débarrasser l'eau des poussières qu'elle contient, soit en soumettant une solution d'un colloïde à l'action de l'électricité, soit en provoquant, dans son sein, la formation d'un précipité gélatineux: les poussières sont alors enrobées et se déposent avec le coagulum ou avec le précipité. Dans l'un et dans l'autre cas, il est toutefois indispensable de tenir le liquide absolument à l'abri de l'air ambiant. Quand cette condition ne peut être observée, les tentatives de purification échouent constamment.

De la possibilité de réaliser un liquide optiquement vide, on doit conclure que la lumière qui traverse un corps transparent, tel que l'eau, n'éprouve pas de diffusion interne, ou de réflexion moléculaire en vertu de laquelle les vibrations se propageraient latéralement. Il n'est donc pas exact de dire, comme l'a fait Lallemand, que les molécules du milieu absorbent une partie de la force vive de l'éther et vibrent, à leur tour, en propageant dans le fluide éthéré les vibrations complexes qui constituent la lumière naturelle. Un liquide tel que l'eau possède une homogénéité comparable à celle d'un gaz, et si sa densité ne vient pas à varier par suite d'une action mécanique ou calorifique, sa réfrangibilité demeure partout la même.

Ces conclusions peuvent ne pas être applicables aux corps transparents liquides ou solides dont la complication moléculaire est d'un autre ordre que celle de l'eau; il n'est pas impossible que chez ceux-ci il se manifeste des tensions dans les molécules ou entre les molécules, qui pourront avoir pour conséquence un défaut d'homogénéité de l'éther et se traduire soit par des phénomènes de coloration simple, soit par des phénomènes de fluorescence. Le verre nous offre peut-être un exemple de ce cas. La couleur verte qu'il montre sous une épaisseur suffisante n'est pas nécessairement

due à la présence de composés ferreux. J'incline à penser qu'elle a pour cause un fait physique, car la proportion de sel ferreux contenue dans le verre regardé comme incolore, ne suffit pas pour donner une coloration de l'intensité observée.

Je me propose de poursuivre l'étude de cette question complémentaire. Le but que j'ai eu en vue en la soulevant à la suite des conclusions précédentes, était seulement de prévenir une généralisation trop large au regard de la transparence absolue des corps.

Liége, Février 1899.

Institut de chimie générale.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur les éthers synthétiques neutres de la glycérine — triacylines — des acides saturés monobasiques à nombre pair d'atomes de carbone,

PAR *M.* L. T. C. SCHEIJ.

Introduction.

Pour l'examen du beurre — selon toute probabilité, mélange de composés chimiques en proportion variable — on se sert des propriétés physiques telles que: poids spécifique, indice de réfraction, point de fusion.

M. FRANCHIMONT me fit remarquer que des soi-disants composants du beurre, qu'assez généralement on y admet depuis les recherches classiques de M. CHEVREUL [1]), p. e. les éthers glycériques des acides aliphatiques saturés à nombre pair d'atomes de carbone, on ne connaît point du tout ou tout au moins d'une manière insuffisante ces propriétés et me proposa de préparer ces corps par voie de synthèse et de les examiner sous ce rapport.

Il était à prévoir qu'on obtiendrait plus facilement de meilleurs résultats que p. e. M. BERTHELOT [2]) en 1854, parce que, non seulement les matériaux qui doivent servir comme point de départ se trouvent aujourd'hui dans le commerce

[1]) Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale, 1823.
[2]) Ann. de chim. et de phys. 3e Sér. T. XLI.

à un état beaucoup plus pur, mais aussi parce que les moyens de purification, dont on se sert journellement à présent dans les laboratoires, sont beaucoup plus parfaits qu'autrefois; il suffit de citer la distillation dans le vide.

Des huit glycérides que j'ai préparées je n'en ai trouvé que trois de mentionnées: la tributyrine, la tripalmitine et la tristéarine, qui ont été préparées synthétiquement; deux autres: la trilaurine et la trimyristine, ont seulement été séparées de produits naturels; trois enfin ne sont pas encore connues du tout: la tricaproïne, la tricapryline et la tricaprine.

Comme j'ai des doutes sur la pureté de la plupart de celles qui étaient déjà connues, je dirai tout de suite que je n'ai pas analysé mes produits parce que l'analyse élémentaire, à ce qui me semble, ne saurait fournir aucune garantie de leur pureté. Je déduis leur identité, de la méthode de préparation et de leurs propriétés physiques, et leur pureté, de la constance de ces propriétés. On n'obtient pas encore, il est vrai, de cette façon une certitude absolue, mais au moins une certitude aussi grande ou plus grande que par l'analyse.

Deux de ces propriétés, la densité ou le volume moléculaire et la réfraction moléculaire, peuvent être calculées, du moins approximativement, de différentes manières. Déjà en 1856 M. Berthelot [1]) en se servant de relations trouvées par M. Kopp en indiqua une qu'il formula de la façon suivante. „Le volume du composé (corps gras neutre) tend à être égal à la somme des volumes des composants (glycérine et acide gras) diminuée du volume de l'eau éliminée dans l'acte de la combinaison". L'équation suivante en est l'expression

$$V = \nu + \nu' - \nu'' \pm \alpha$$

dans laquelle α est une correction. Il l'a appliquée aux glycérides qu'il avait préparées par voie de synthèse. Il

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. 3e Sér. T. XLVIII. p. 322.

UNIVERSITY

prit les volumes à la température ordinaire, contrairement à Kopp qui les préférait déterminés au point d'ébullition, et fit observer que l'accord entre les valeurs trouvées et calculées ne peut être absolu parce que le volume dépend non seulement de la température mais aussi d'autres facteurs encore peu connus, et qu'en outre la pureté de la substance a une grande influence. Il indiqua une méthode analogue pour le calcul de la réfraction mais il ne l'a pas appliquée, faute de données. Quoique, à mon su, cette méthode n'ait pas ou peu été suivie par d'autres savants, je montrerai qu'on peut s'en servir dans le cas qui nous occupe et qu'elle a même un certain avantage sur d'autres plus en vogue jusqu'ici, basées sur les volumes atomiques et la réfraction atomique.

Quant aux points de fusion, qui sont très sensibles aux impuretés, on ne peut pas encore les calculer, même approximativement. Plusieurs chimistes ont constaté deux points de fusion pour quelques glycérides p. e. Heintz [1]) pour la stéarine, Duffy [2]) pour la stéarine et la palmitine, Maskelyne [3]) et Chittenden et Smith [4]) aussi pour la palmitine, Reimer et Will [5]) pour la myristine. M. Berthelot [6]) dit que le point de fusion des corps gras neutres est toujours moins élevé que celui des acides dont ils dérivent, quoiqu'il donnât lui même comme point de fusion de l'acide stéarique 70° et de la stéarine 71°. On verra ce qui en est à la fin de ce mémoire. L'assertion de Masino [7]) que les acides gras à nombre pair d'atomes de carbone se fondent à une température plus basse que leurs glycérides neutres, jusqu'à l'acide palmitique où le phénomène se renverserait, ne

---

[1]) Poggend. Ann. d. Phys. u. Chem. 93, p. 431—437 (1854).
[2]) Journ. Chem. Soc. V, p. 201—210 (1853).
[3]) Jahresber. f. Chem. 1855. p. 519.
[4]) Americ. chem. Journ. VI, p. 233. (1884).
[5]) Ber. d. D. ch. Ges. XVIII, p. 2011. (1885).
[6]) Chim. organ. fondée sur la synthèse, T. II, p. 59 (1860).
[7]) Ann. d. chem. u. Pharm. 202, p. 172 (1880).

semble reposer que sur une étude inexacte de la littérature chimique.

M. Berthelot indique encore quelques relations entre les autres propriétés des glycérides, tel que solubilité etc., et celles des acides dont ils dérivent; mes observations à cet égard se trouvent dans les chapitres III et IV.

Je ferai remarquer enfin que, puisque les dénominations *mono-*, *di-* et *triglycérides* peuvent facilement causer une confusion avec les dérivés *polyglycériques*, je me suis servi des noms de mono-, di-, et triacylines, qui s'adaptent à ceux de mono-, di-, et tributyrine etc.

CHAPITRE I.

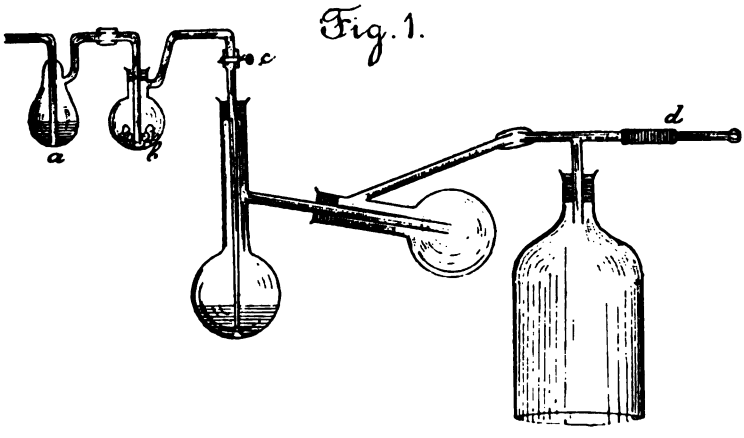
Méthodes expérimentales employées dans mes recherches.

§ 1. Méthode de préparation.

Cette méthode est à peu près la même pour toutes les triacylines et consiste tout simplement à chauffer de la glycérine avec un excès de l'acide, en éliminant aussi rapidement et complètement qu'on puisse le faire l'eau formée, afin d'obtenir une éthérification aussi parfaite que possible dans un minimum de temps. Voulant éviter aussi autant que possible la formation de produits accessoires je ne me suis pas servi de corps auxiliaires tels que H_2SO_4, HCl etc. Pour éliminer l'eau qui se forme dans la réaction je chauffai le mélange dans un vide partiel en le faisant traverser par un faible courant d'air sec, qui non seulement entraîne la vapeur d'eau mais remue le mélange et produit ainsi un plus intime contact des deux substances.

L'appareil dont je me suis servi est représenté par la fig. 1 Un ballon distillatoire renfermant le mélange de glycérine et d'acide est adapté au moyen d'un bouchon en caoutchouc à un autre ballon pareil au premier et servant de récipient. Ce dernier est relié, au moyen d'un tube en forme de T,

à un flacon de quelques litres. Par un bouchon dans le col du ballon distillatoire passe un tube capillaire relié à deux flacons laveurs *a* et *b*, dont le premier contient de l'acide sulfurique concentré, le second des fragments de chaux vive. La pince *c* sert à régler le courant d'air qui est amené par le tube capillaire. Cette pince étant fermée le flacon et l'appareil sont évacués à l'aide d'une trompe; la communication entre l'appareil et celle-ci est ensuite supprimée en *d*; enfin on fait entrer lentement l'air par *c*. On chauffe alors



au bain d'air ou, si besoin, au bain métallique, d'abord doucement, puis on élève graduellement la température en évitant de jamais dépasser le point d'ébullition de l'acide sous la pression réduite [1]).

On juge de la marche de la réaction par l'eau qui distille. Avec les acides à point d'ébullition bas, tels que l'acide butyrique, il en distille toujours avec l'eau et il faut de temps en temps en ajouter une nouvelle quantité au mélange. Pour se convaincre de la fin de la réaction on ajoute de l'acide et on élève la température jusqu'à ce que celui-ci

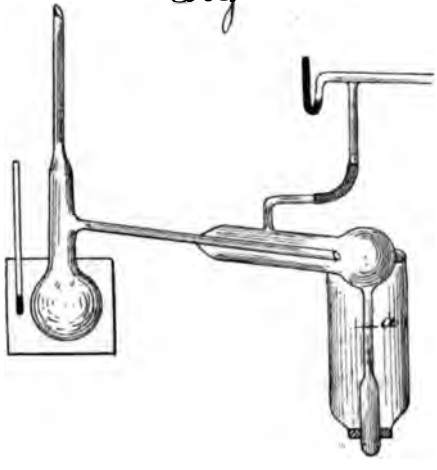
---

[1]) Cette méthode peut être employée plus généralement pour la préparation d'éthers des acides et des alcools à point d'ébullition assez élevé.

distille; si cet acide distillé est de 100 p. 100 ou à peu près la réaction est terminée. Avec les acides plus élevés on cesse quand on ne peut plus observer de production d'eau. On distille alors l'excès d'acide dans le vide obtenu, soit à l'aide d'une bonne trompe, ou à l'aide d'une pompe à mercure p. e. celle de Boltwood avec laquelle j'obtenais facilement une pression d'un millimètre ou encore moins. Dans le cas des acides les plus élevés je n'en ai pas séparé l'excès par distillation, mais par l'alcool.

La purification ultérieure des produits obtenus n'était pas toujours la même. Les triacylines solides sont purifiées par cristallisation, les liquides par distillation fractionnée dans un vide plus ou moins complet.

Fig 2



Dans ce dernier cas je me suis servi d'un appareil (fig. 2) sans ligatures en caoutchouc pour éviter toute souillure. Après y avoir introduit la substance par un tube entonnoir, on l'étire dans la flamme et on ferme la pointe. Le tube qui sert de récipient peut être refroidi à la glace en l'entourant d'un manchon comme on le voit dans la figure. Si l'on cesse la distillation on casse la pointe étirée après l'avoir pourvue d'un tube en caoutchouc muni d'une pince pour régler la rentrée de l'air sec et l'on coupe ensuite le récipient en *a*. A cette place on peut plus tard en souder un autre [1]).

[1]) Voir pour une description plus détaillée Chem. Zeit. 23, p. 61 (1899).

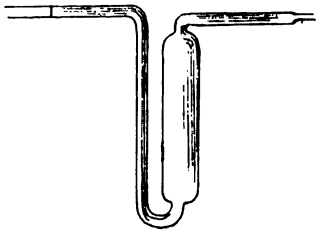
§ 2. Détermination de la densité.

La densité devait être déterminée très exactement à 20°, 40°, 60° et 80° par rapport à l'eau de 4°. Pour la détermination à 20° j'ai employé un picnomètre de M. Brühl [1]) dont le poids était de 12.0731 gr. Plein d'eau de 20° son poids était en moyenne de 17.0097 gr. Le calcul a été fait selon la formule:

$$d_4^{20} = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda$$

dans laquelle *m* est le poids de la substance, *w* celui de l'eau, Q la densité de l'eau à 20°, λ la densité moyenne de l'air $= 0.0012$.

Fig 3.



L'exactitude obtenue est à deux unités de la quatrième décimale près.

Pour la détermination à 40° j'ai employé un picnomètre de M. Ostwald [2]) (Fig. 3), dont le poids était de 13.1490 gr. Rempli d'eau à 40° son poids était en moyenne de 25.9406 gr. Le calcul a été fait selon la formule donnée plus haut.

Le picnomètre rempli à l'aide de la trompe reposait avec les tubes latéraux sur le bord d'un vase cilindrique plein d'eau, de sorte que ces tubes étaient pour la majeure partie entourés de cette eau et pouvaient par conséquent en prendre la température. Le vase se trouvait dans un bain d'eau, et reposait sur une plaque d'amiante; l'eau dans le bain montait à peu près jusqu'au bord du vase. Deux agitateurs, l'un

---

[1]) Ann. Liebig **203** p. 4 (1880).
[2]) J. f. pr. Ch. N. F. **16**. p. 396 (1877).

dans le bain et l'autre dans le vase, égalisaient la température dans les couches différentes. On fit d'abord monter la température du bain à 42° et on attendit jusqu'à ce que celle du vase fût la même; puis on faisait baisser la température du bain jusqu'à un peu au dessous de 40° et dès que le thermomètre dans le vase indiqua 40° on enlevait le surplus de matière du picnomètre par un morceau de papier buvard tenu à la pointe capillaire jusqu'à ce que le liquide se trouvât dans l'autre tube plus large juste à la hauteur du trait.

L'exactitude obtenue est aussi grande que dans le cas précédent.

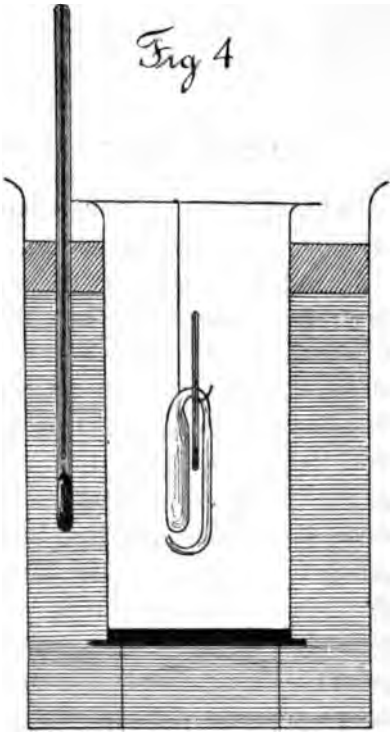
Pour la détermination à 60° je me suis servi d'un picnomètre de la forme que M. Neubeck sur le conseil de Lothar Meyer [1]) a employée pour la détermination au point d'ébullition (fig. 4).

Puisque dans mes recherches il me fallait souvent déterminer la densité des substances à une température peu au dessus de leur point de fusion, j'ai eu recours à la méthode suivante pour remplir le picnomètre. Une éprouvette en verre assez épais avec un tube latéral près de son orifice fermé par un bouchon en caoutchouc par lequel passait une tige en verre avec un crochet en platine auquel pendait le picnomètre, contenait une quantité suffisante de substance chauffée au dessus de son point de fusion dans un bain de glycérine. Le picnomètre plongé dans la substance fondue en est rempli en évacuant l'éprouvette par le tube latéral au moyen d'une trompe à eau. S'il est presque rempli on le retire de l'éprouvette, on le prend avec un morceau de papier d'amiante chauffé et on le retourne rapidement de sorte que la petite bulle d'air qu'il contient encore monte à l'orifice [2]). Puis on le porte dans un bain d'air chauffé d'avance

[1]) Z. f. phys. Chem. 1, p. 651 (1887).

[2]) Pour vider le picnomètre après la détermination on se sert du même appareil mais on pend le picnomètre renversé.

presqu'à 60°. Ce bain se compose (fig. 4) d'un vase cilindrique en verre au fond duquel se trouve une couche de mercure; ce vase est couvert d'une plaque d'amiante portant un fil métallique auquel pend le picnomètre. Un petit thermomètre très exact est fixé en même temps contre le picnomètre à une hauteur telle que son réservoir à mercure se trouve au milieu de celui-ci. Ce bain d'air est placé sur un trépied dans un vase assez grand rempli d'eau et est tenu en place par des morceaux de liège. Ce dernier bain d'eau est chauffé au bain-marie p. e. Si la température du bain d'air monte le liquide se dilate et s'écoule par l'orifice. Dès que le thermomètre marque 60° on touche un instant l'orifice du picnomètre avec un morceau de papier buvard fixé à une baguette de verre, pour enlever la goutte à sa surface; on retire le picnomètre, et après refroidissement on le pèse.



L'un des picnomètres dont je me suis servi pesait 5.7787 gr., rempli d'eau à 60° en moyenne 10.8610 gr., il contenait donc 5.0823 gr. d'eau de 60°; l'autre en contenait 4.9121 gr.

Le calcul a été fait de la même manière. L'exactitude obtenue est la même. Seulement, à cause du faible pouvoir conducteur pour la chaleur des graisses, il faut entretenir un certain temps une température peu au dessous de 60° pour que la substance atteigne cette température.

La détermination à 80° se fit de la même façon que celle à 60°; mais j'ai chauffé alors le bain d'eau sur une plaque d'amiante à la flamme. Le dernier picnomètre a été employé et je l'ai pesé avec de l'eau à 80° qui pesait 4.8566 gr.

---

§ 3. Détermination du point de fusion.

Le point de fusion a été déterminé de différentes manières selon la nature des substances.

Chez celles à point de fusion très bas, tel que les acides butyrique, capronique, caprylique et la capryline, je l'ai solidifiée par refroidissement avec un mélange de sel et de glace et j'ai placé un petit thermomètre dans la masse fondante. Le flacon contenant la matière fut placé dans un bain de tout au plus deux degrés au dessus de la température de fusion de la matière. En remuant la matière fondante avec le thermomètre, la température restait constante pendant la fusion. Puis le flacon fut placé dans un bain de deux degrés au dessous de la température de fusion et on détermina de nouveau la température de la masse pendant qu'elle se figeait. Cette température correspondant avec l'autre, est donnée comme la température de fusion.

Dans les autres cas la matière fondue au bain-marie sur un verre de montre fut aspirée dans un tube capillaire. Puis à environ un centimètre de distance de la matière le tube fut fermé à la lampe, et collé à un thermomètre, de sorte que la matière se trouvait à la hauteur du réservoir de mercure. Le thermomètre pendait dans un vase cilindrique rempli d'eau dont on fit monter lentement la température pendant qu'un agitateur s'y mouvait de haut en bas. Si le tube est capillaire, la matière se fond totalement en un instant, de sorte que le point de fusion peut être déterminé exactement. Si le tube est plus large, il faut toujours quelque

temps avant que tout soit fondu à cause du faible pouvoir conducteur pour la chaleur des glycérides, et l'observation est moins exacte.

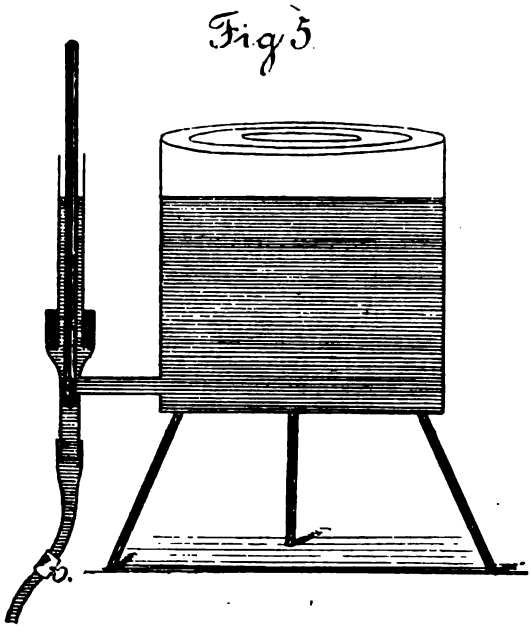
Quoiqu'il y eût toujours une petite colonne de mercure du thermomètre hors du bain, je n'ai pourtant pas corrigé l'observation; cette colonne étant petite et la température de fusion assez basse, la correction est si minime qu'elle n'a plus d'influence sensible sur le résultat.

---

§ 4. Détermination de l'indice de réfraction.

Je l'ai déterminé à l'aide d'un réfractomètre de Pulfrich, pourvu d'un arrangement permettant la détermination à différentes températures, qu'on pouvait varier au moyen d'un courant d'eau chaude. L'indice de réfraction du prisme pour la lumière jaune du sodium était = 1.62098 à la température ordinaire. Comme l'indice est très sensible à la température il faut prendre ses précautions pour que, non seulement le liquide à examiner, mais aussi toutes les parties de l'appareil, qui ont une influence sur la marche de la lumière, aient atteint une température constante, ce qui dure toujours quelque temps. Je me suis servi d'un réservoir de cinq litres (fig. 5); un thermomètre placé dans le tube par où l'eau s'écoule indique la température de cette eau. Avec un autre thermomètre on remue le liquide à examiner jusqu'à ce qu'il ait atteint une température d'un degré au dessus de la température voulue. Puis on diminue un peu la vitesse du courant d'eau ce qui fait baisser lentement la température jusqu'au degré désiré, et on fait la lecture. Avec un peu d'exercice on arrive facilement à régler la température et la vitesse d'écoulement de l'eau. Plusieurs déterminations avec le même liquide à 20° et à 40° m'apprirent que l'exactitude obtenue est à une unité près de la quatrième décimale.

Pour les déterminations à 60° et 80° il fallait savoir si la variation de l'indice de réfraction du prisme avec la température serait telle, qu'elle aurait une influence marquée sur le résultat. C'est pourquoi j'ai déterminé l'indice de réfraction



de l'eau et j'ai comparé les chiffres obtenus avec ceux qu'on trouve dans les tables de Landolt Börnstein. Voici le résultat:

T	i	n	n L B.
20°	67°17'	1.33293	1.33294
40°	67°48'	1.33054	1.33065
60°	68°34	1.32706	1.32713
80°	69°37	1.32246	1.32287

T est la température, *i* l'angle observé, *n* l'indice calculé avec N = 1.62098 *n* L B. l'indice des tables de Landolt Börnstein.

Si l'on calcule N par la formule $n = \sqrt{N^2 - sin^2 i}$ en admettant pour n les valeurs n L B, on trouve $N_{20} = 1.62100$, $N_{40} = 1.62107$, $N_{60} = 1.62104$ et $N_{80} = 1.62133$.

Pour la glycérine j'ai trouvé à 60° $i = 44°.14'$ et à 80° $i = 45°.7'$

D'où l'on calcule:

n_{60} avec	$N = 1.62098$	et n_{60} avec	$N = 1.62104$	différence
	1.46320		1.46327	0.00007
n_{80} avec	$N = 1.62098$	et n_{80} avec	$N = 1.62133$	
	1.45792		1.45830	0.00038

On voit qu'il n'est pas nécessaire de tenir compte de la variation de l'indice du prisme pour les températures de 40° et 60° mais bien pour celle de 80°. C'est pourquoi les déterminations à 80° sont calculées à l'aide de $N = 1.62133$.

CHAPITRE II.

Les matériaux.

§ 1. La glycérine.

La glycérine dont je me suis servi pour la préparation des éthers était obtenue par fractionnement sous pression réduite de la glycérine la plus pure du commerce. Elle distillait sous une pression de 10 m. m. entre 162° et 163°. Les valeurs trouvées pour la densité et l'indice de réfraction à 20°, 40°, 60° et 80° sont les suivantes:

$d_4^{20} = 1.2604$ $\quad$ $n_D^{20} = 1.47289$

$d_4^{40} = 1.2471$ $\quad$ $n_D^{40} = 1.46866$

$d_4^{60} = 1.2339$ $\quad$ $n_D^{60} = 1.46320$

$d_4^{80} = 1.2207$ $\quad$ $n_D^{80} = 1.45830$

---

§ 2. Les acides gras.

Les six premiers acides provenaient de la fabrique de C. A. F. Kahlbaum à Berlin, et furent purifiés par distillation fractionnée. Les deux autres, les acides palmitique et stéarique, je les dois à la bonté de M. le Dr. L. E. O. De Visser à Schiedam. Je remplis un devoir agréable en le remerciant ouvertement pour cette libéralité.

De tous ces acides j'ai déterminé les trois propriétés physiques.

Acide butanoïque.

Acide butyrique normal.

L'acide distillait de 163°—164° sous une pression de 758 m. m. (le thermomètre entièrement dans la vapeur).

L'ayant congélé et soumis à l'action d'un appareil centrifuge j'ai déterminé le point de fusion de la partie solide qui fut trouvé à —6°.5. Après l'avoir distillé sur un peu de P_2O_5 dans le vide, le point de fusion n'avait pas changé. C'est cet acide que j'ai employé. Sa densité à 20° était de 0 9590 par rapport à l'eau de 4°. L'indice de réfraction $n_D^{20} - 1.39906$.

J'ajoute quelques données que j'ai trouvées dans la littérature.

Landolt [1]) acide de fermentation. Pt. d'éb. 162° sous 758.7 m. m.; $d^{20} = 0.9610$; $n_D^{20} = 1.39754$.

Linnemann [2]). Préparé du cyanure normal. Pt. d'éb. 162°.6. $d^{14} = 0.9601$. Acide de fermentation. Pt. d'éb. 162°.3, $d^{14} = 0.9580$. Pt. de f. —2° — + 2°

---

[1]) Pogg. Ann. **117**, p. 375 (1862).

[2]) Ann. de Liebig, **161**, p. 176 et **160**, p. 228.

Brühl [1]). Séparé des produits de fermentation du sucre par distillation fractionnée et purifié par le sel de calcium, Pt. d'éb. 161°.5—162°.5 sous 753.2 m. m. $d_4^{20} = 0.9587$; $n_D^{20} = 1.39789$.

Zander [2]). Acide de fermentation. Pt. d'éb. 162°.3—162°.4; $d^{20} = 0.9565$. Préparé du cyanure. Pt. d'éb. 162°.5; $d^{22°.8} = 0.9567$. Pt. de f. —4°.5 — —2°.

Perkin [3]). Pt. d'éb. 161°—163°; $d_{15}^{15} = 0.96704$; $d_{25}^{25} = 0.95882$.

Eykman [4]). $d_4^{19°.1} = 0.9599$ (réd. au vide); $n_\beta^{19°.1} = 1.40512$, $n_\alpha^{19°.1} = 1.39811$, d'où l'on calcule selon la formule de Cauchy $n\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2}$, $n_D^{19°.1} = 1.40016$.

G. Kahlbaum [5]). Pt. d'éb. 163°.5. Pt. de f. —6°.7.

Schneider [6]). Pt. de f. —7°.9.

Acide hexanoïque.

Acide caproïque normal.

Cet acide était préparé (selon Kahlbaum) avec l'iodure butylique normal et l'éther acétylacétique. Il bouillait sous 770 m. m. de 202°—203°; $d_4^{20} = 0.9288$; point de fusion —9°.5 — —9°.2. Redistillé dans le vide sur un peu de P_2O_5 j'ai trouvé pour le point de fus. —8°; pour la densité $d_4^{20} = 0.9274$; pour l'indice de réfraction $n_D^{20} = 1.41635$.

---

[1]) Ann. de Liebig, **203**, p. 19 (1880).
[2]) l. c. **224**, p. 63 (1884).
[3]) J. chem. Soc. **45**, p. 483 (1884).
[4]) Rec. trav. chim. **12**, p. 164 (1893).
[5]) Verh. d. naturf. Ges. in. Basel **9**, p. 762 (1893).
[6]) Z. phys. Chem **22**, p. 225.

Données de la littérature.

Fehling [1]) de l'huile de coco. Pt. d'ébull. 206°—209°; $d^{15.} = 0.9305 - 0.9315$.

Lieben et Rossi [2]) du cyanure normal. Pt. d'éb. sous 738.5 m. m. 204°.5 –205°; $d^{20}_{20} = 0.9294$ calculé pour $d^{20}_{4} = 0.9279$.

Freund [3]) acide de fermentation. Pt. d'éb. corrigé 206°; $d^{16} = 0.931$. Pt. de f. au dessous de 2°.

Franchimont et Zincke [4]) par l'oxydation de l'alcool hexylique. Pt. d'éb. 204°.5—205° sous 761.17 m. m. Pt. de f. au dessous de —6°.

Fittig [5]) de l'acide hydrosorbique. Pt. d'éb. 204°—205°. Pt. de f. —1.°5.

Zander [6]) acide de fermentation. Pt. d'éb. 204°.5—205°. Pt. de f. —1°.5; $d^{19°.1} = 0.9286$.

Gartenmeister [6]) acide synthétique par l'éther acétylacétique. Pt. d'éb. 204°.1 sous 757 m. m. Pt. de f. —1°.5—2°; $d^{0} = 0.9453$.

Wahlforss [7]) Pt. de f. —7°; $d^{17}_{17} = 0.9310$.

G. Kahlbaum [8]) Pt. d'éb. 205.°7 sous 760 m. m.; Pt. de fus. —5°.2.

Acide octanoïque.

Acide capryliqne normal.

Cet acide dérivait de l'huile de coco. Après un fraction-

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **53**, p. 406 (1845).
[2]) l. c. **159**, p. 75 (1871).
[3]) J. f. pr. Chem. N. F. **3**, p. 232 (1871).
[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **163**, p. 193 (1872).
[5]) l. c. **200**, p. 42 (1880).
[6]) l. c. **224**, p. 67 (1884).
[7]) Öfv. Finsk. Vetensk. Soc. förh. **31**, p. 130 (1888/89).
[8]) Verh. nat. Ges. Basel **9**, p. 775 (1893).

nement répété j'en ai séparé une partie bouillant sous une pression de 10 m. m. entre 123°.5 et 124°.3. Le point de fusion se trouvait à 16°. La densité à 20° est $d_4^{20} = 0.9100$; l'indice de réfraction $n_D^{20} = 1.4285$.

Données de la littérature.

Fehling [1]) de l'huile de coco. Pt. d'éb. 236°—240°. Pt. de f. 14°—15°; $d^{20} = 0.911$.

Zincke [2]) par l'oxydation de l'alcool octylique. Pt. d'éb. 232°—234°; Pt. de f. 16°—17°; $d^{20} = 0.9139$.

Van Renesse [3]) de la même manière. Pt. d'éb. 235°—236° sous 757.8 m. m. Pt. de f. 16°—17°. De l'huile de coco. Pt. d'éb. 236°—237° sous 761.7 m. m. Pt. de f. 16°—16°.5.

Perkin [4]) de l'huile de coco. Pt. de f. 15°; $d_{15}^{15} = 0.91275$; $d_{25}^{25} = 0.90826$.

Zander [5]) par l'oxydation de l'alcool octylique. Pt. d'éb. 236°—237°; Pt. de f. 16°.5; $d^0 = 0.9270$.

G. Kahlbaum [6]) Pt. de f. 15°.1.

Acide décanoïque.

Acide caprique normal.

Cet acide préparé (selon Kahlbaum) par l'iodure d'octyle normal et l'éther acétylacétique était très bien cristallisé en écailles. Il distilla d'une manière constante de 153°—154° sous une pression de 13 m. m. Son point de fusion fut trouvé à 31°.1. Sa densité est $d_4^{40} = 0.8858$ et son indice de réfraction $n_D^{40} = 1.42855$.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **53**, p. 401 (1845).
[2]) l. c. **152**, p. 8 (1869).
[3]) l. c. **171**, p. 380 (1874).
[4]) J. chem. Soc. **45**, p. 485 (1884).
[5]) Ann. de Liebig, **224**, p. 71 (1884).
[6]) Verh. nat. Ges. Basel **9**, (1893).

Selon la littérature:

Fischer [1]) préparé avec les produits huileux obtenus dans la distillation du vin. Pt. d'éb. 264°. Pt. de f. 29°.5; $d^{37} = 0.930$.

Grimm [2]) de même provenance de Hongrie. Pt. d'éb. 268°—270°. Pt. de f. 30°.

Guthzeit [3]) synthétique comme celui que j'ai employé. Pt. d'éb. 265°—267°. Pt. de f. 29°.5—30°.

Krafft [4]) des produits huileux de distillerie. Pt. de f. 31°.3—31°.4.

G. Kahlbaum [5]) Pt. d'éb.$_{12.4\ m.m.}$ 155°.8. Pt. d'éb.$_{13.2\ m.m.}$ 156°.8. Pt. de f. 31°.3.

Acide dodécanoïque.

Acide laurique.

L'acide de Kahlbaum était une poudre avec l'odeur de l'huile de laurier. Par fractionnement répété sous pression réduite j'en ai isolé une partie bouillant à 180° sous 16 m. m. dont le point de fusion était de 43°.4—43°.6. L'odeur quoique faible était encore toujours perceptible. La densité est $^{60}_{4} = 0.8642$ et l'indice de réfraction $n^{60}_{D} = 1.42665$.

Dans la littérature j'ai trouvé:

Marsson [6]) des baies de laurier. Pt. de f. 42°—43°.

Sthamer [7]) des fèves pichurim. Pt. de f. 43°.

---

[1]) Ann. de Liebig, **118**, p. 312 (1861).
[2]) l. c. **157**, p. 264 (1871).
[3]) l. c. **204**, p. 5 (1880).
[4]) Ber. d. D. ch. Ges. **15**, p. 1696 (1882).
[5]) Verh. nat. ges. Basel. **9**, (1893).
[6]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **41**, p. 329 (1842).
[7]) l. c. **53**, p. 390 (1845).

Görgey [1]) de l'huile de coco. Pt. de f. 42°—43°; $d^{20} = 0.883$.

Krafft [2]). Pt. d'éb.$_{15\ m.m.}$ 176°; dans le vide absolu 102°. Pt. de f. 43°.6; $d^{43.6} = 0.8750$.

Eykman [3]). Pt. de f. 43°.4; $d^{78°.5}_{4} = 0.8495$; $n^{78°.5}_{\beta} = 1.42474$; $n^{78°.5}_{\alpha} = 1.41749$.

Acide tétradécanoïque.

Acide myristique.

Cet acide avait l'odeur de macis. Distillé sous 15 m. m. il passa à 200°.5. Le point de fusion se trouvait à 53°.6. La densité est $d^{60}_{4} = 0.8584$; l'indice de réfraction $n^{60}_{D} = 1.43075$.

Voici quelques données de la littérature.

Playfair [4]) du beurre de muscade. Pt. de f. 49°.

Krafft [5]) Pt. d'éb.$_{15\ m.m.}$ 196°.5; $d^{53.8}_{4} = 0.8622$. Pt. de f. 53°.8.

Reimer et Will [6]) des fruits de Myristica surinamensis. Pt. de f. 54°.

Acide hexadécanoïque.

Acide palmitique.

Cet acide, que je dois à la bonté de M. le Dr. de Visser et dont la préparation est décrite par lui [7]), avait le point

---

[1]) l. c. **66**, p. 297 (1848).

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **15**, p. 1724 (1882) et **29**, p. 1324 (1896).

[3]) Ce Rec. **12**, p. 165 (1893).

[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **37**, p. 155 (1841).

[5]) Ber. d. D. Chem. Ges. **15**, p. 1724 (1882).

[6]) l. c. **18**, p. 2011 (1885).

[7]) Ce Rec. **17**, p. 185 (1898).

de fusion à 62°.6; M. DE VISSER a trouvé pour le point de solidification 62°.618 (thermomètre-étalon Tonnelat N°. 4816 en verre dur; toutes corrections faites) ou 62°.532 dans l'échelle du thermomètre à hydrogène. Sa densité était $d_4^{80} = 0\,8412$; son indice de réfraction $n_D^{80} = 1.42693$.

Les données suivantes se trouvent dans la littérature.

STENHOUSE [1]) de l'huile de palme. Pt. de f. 60°.

KRAFFT [2]) de cire du Japon. Pt. de f. 62°; $d_4^{62} = 0.8527$.

EYKMAN [3]) $d_4^{78.5} = 0.8465$; $n_\beta^{78.5} = 1.43458$; $n_\alpha^{78.5} = 1.42719$ d'où l'on déduit $n_D^{75.8} = 1.42936$.

Acide octadécanoïque.

Acide stéarique.

Comme le précédent je l'ai reçu de M. DE VISSER. Ce savant donne pour le point de solidification 69°.320 (Thermomètre étalon Tonnelot N°. 4516 en verre dur; toutes corrections appliquées) ou 69°.247 dans l'échelle du thermomètre à hydrogène. J'ai trouvé le point de fusion à 69°.2; sa densité $d_4^{80} = 0.8386$; l'indice de réfraction $n_D^{80} = 1.43003$.

On trouve dans la littérature:

HEINTZ [4]). Pt. de f. 69°.1—69°.2.

KRAFFT [5]). Pt. de f. 69°.2; $d_4^{69.2} = 0.8454$.

STEINMANN [6]) préparé avec l'iodure cétylique et l'éther malonique. Pt. de f. 69°.2.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **36**, p. 50 (1840).
[2]) Ber. d. D. ch. Ges. **15**, p. 1724 (1882).
[3]) Ce Rec. **12**, p. 165 (1893).
[4]) Pogg. Ann. **93**, p. 435 (1854).
[5]) Ber. d. D. ch. Ges. **15**, p. 1724 (1884).
[6]) l. c. **17**, p. 1629 (1884).

EYKMAN [1]) $d_4^{79.6} = 0.8428$; $n_\beta^{79.6} = 1.43664$; $n_\alpha^{79.6} = 1.42924$; d'où l'on déduit $n_D^{79.6} = 1.43143$.

CHAPITRE III.

Les triacylines.

§ 1. La tributyrine.

Dans un mémoire lu à l'Institut le 14 Juin 1819 CHEVREUL décrivait une substance neutre, qu'il avait séparée au moyen d'alcool de la partie du beurre restant liquide à 19°. Il lui donna le nom de butyrine, de *butyrum*, beurre, parce qu'elle contient disait-il les éléments du principe odorant du beurre.

A 19° elle est très fluide et sa densité est de 0.908. Elle est presque toujours colorée en jaune, mais la couleur ne lui est pas essentielle. Elle a une odeur de beurre chaud. Elle ne paraît guère se congéler qu'à zéro. L'eau ne la dissout pas. Lorsqu'on distille une dissolution alcoolique faible celle-ci devient acide. Elle se saponifie facilement par l'eau de potasse en produisant non seulement l'acide butyrique, mais aussi les acides margarique et oléique à côté de la glycérine, d'où il déduit qu'elle n'était pas pure.

PELOUZE et GÉLIS [2]) ont obtenu une butyrine impure en faisant réagir l'acide chlorhydrique gazeux ou l'acide sulfurique concentré sur un mélange d'acide butyrique et de glycérine. C'était la première tentative pour obtenir une graisse artificielle.

M. BERTHELOT en 1854 [3]) la prépara en chauffant à 240° la dibutyrine, obtenue elle-même en chauffant ensemble la

---

[1]) Ce Rec. **12**, p. 165 (1893).

[2]) Nouv. Ann. d. Chim. et de Phys. **10**, p. 455.

[3]) Ann. d. Chim. et de Phys. (3). **41**, p. 261 (1854).

glycérine et l'acide butyrique, avec 10 ou 15 fois son poids d'acide butyrique pendant 4 heures. Il satura l'excès d'acide par la potasse et extraya la butyrine par l'éther. Cette tributyrine était un liquide neutre, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité à 8° était de 1.056; elle avait une odeur et un goût piquant puis amer.

Enfin M. Lebedeff [1]) a préparé une tributyrine synthétique en chauffant la glycérine avec 3 mol. d'acide butyrique pendant 60 heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, se composant d'un tube long et large, pour que l'eau formée, qui à une haute température réagirait sur la tributyrine produite, puisse s'échapper et que la température ne puisse jamais devenir très haute. Par distillation ou par lavage avec une solution de carbonate de sodium, il éloignait la partie de l'acide qui n'avait pas réagi et distilla le résidu, pour lequel il trouva comme point d'ébullition 295° (corrigé) et comme poids spécifique 1.052 à 22°. La différence entre son produit et celui de M. Berthelot réside seulement en ceci dit-il qu'il peut être distillé tandis que M. Berthelot a décrit le sien comme non distillable. Pourtant il mentionne que son produit avait l'odeur d'acroléine dont il a tâché de le débarrasser par un courant d'acide carbonique sec au bain-marie.

Les analyses, dont il donne les résultats pour prouver la pureté de sa tributyrine, contiennent des fautes de calcul de sorte qu'il a trouvé à peu près 1 p. 100 de C. moins que la théorie exige, tandis que si sa tributyrine avait contenu 20 p. 100 de dibutyrine la teneur en carbone du mélange n'aurait baissé que d'un demi pour cent. Le résultat de la saponification n'est pas meilleur car il y a un déficit de 2 p. 100 de Ba.

J'ai chauffé d'abord la glycérine avec un excès d'acide butyrique dans un ballon auquel était adapté par rôdage

---

[1]) Z. f. physiol. Chem. 6, p. 150 (1882).

un tube recourbé à la partie supérieure pour l'écoulement de l'eau produite. Le produit fut ensuite distillé sous une pression de 10 m. m. et en recueillant d'abord ce qui passait avant 170° j'obtins ensuite encore 5 fractions dont je déterminais les densités à 20°.

Voici le résultat:

temp. d'éb. sous 10 m. m.	d_4^{20}
170°—175°	1.0480
175°—177°	1.0430
177°—180°	1.0401
180°—181°	1.0369
182°.5	1.0361

Ces produits sont moins denses que ceux de mes prédécesseurs et on voit qu'à mesure que le point d'ébullition monte la densité diminue.

Plustard en me servant de la méthode décrite dans le Chap. I j'obtins le résultat suivant:

temp. d'éb. sous 10 m. m.	d_4^{20}
183°—184°	1.0346
184°—185°	1.0335
185°—186°	1,0329
186°	1.0325

L'on voit que le point d'ébullition a encore monté et la densité baissé. Je fournirai la preuve que plus la densité diminue plus le produit s'enrichit de tributyrine; d'où je déduis alors que ma méthode de préparation en fournissant des produits moins denses est meilleure que les autres.

J'ai tâché de fournir cette preuve par l'action de l'anhydride butyrique sur les diverses fractions ce qui en général fit baisser leur densité. Le produit sur lequel l'anhydride est sans action sera donc la tributyrine la plus pure.

J'ai essayé deux méthodes pour faire réagir l'anhydride: l'une en présence de chlorure de zinc, l'autre en présence de butyrate de sodium. C'est la dernière que je préfère

parce qu'on est plus sûr de ne pas souiller les produits et que la séparation de la tributyrine est plus simple.

J'ai chauffé avec un grand excès d'anhydride mêlé à environ un cinquième de son poids de butyrate jusqu'à 200° pendant quelques minutes en remuant la masse. Puis je distillai l'anhydride dans le vide et je retirai du résidu la tributyrine par l'éther. Elle fut enfin distillée dans le vide.

Tandis que de toutes les autres fractions la densité diminuait par ce traitement celle de la densité 1.0324, dont 15.5 gr. ont été traités avec 35 gr. d'anhydride et 6.2 gr. de butyrate, ne changeait pas.

C'est la tributyrine, dont j'ai déterminé les propriétés. C'est un liquide incolore, d'une odeur à peine perceptible ou sans odeur, d'une saveur amère intense. Placée dans le cryogène à une température entre —60° et —70° elle ne se congéla pas. Elle est insoluble ou à peu près dans l'eau; soluble et même très facilement dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme et l'essence de pétrole; aussi dans un alcool de 85 p. 100.

$$d_4^{20} = 1.0324 \qquad n_D^{40} = 1.48587$$

$$d_4^{40} = 1.1043 \qquad n_D^{40} = 1.42785$$

$$d_4^{60} = 0.9963 \qquad n_D^{60} = 1.42015$$

---

§ 2. La tricaproïne.

Elle n'est pas encore connue.

Je l'ai préparée selon la méthode décrite au châp. I. Et comme la préparation de la tributyrine avait démontré qu'une distillation fractionnée pouvait donner un produit pur, j'ai fractionné le produit brut avec la pompe à mercure de Boltwood jusqu'à ce que j'en eus séparé une partie dont la densité ne varia plus.

C'est un liquide incolore sans odeur ni saveur. Refroidi dans le cryogène à —60° il se congéla très lentement; un jour entier ne suffisait pas pour le solidifier complètement. A une température de —25° tout était redevenu liquide.

La tricaproïne se mêle à la température ordinaire avec l'alcool de 85 p. 100, l'éther, le chloroforme, l'essence de pétrole et le benzène.

$d_4^{20} = 0.9867$ $n_D^{20} = 1.44265$

$d_4^{40} = 0.9651$ $n_D^{40} = 1.43502$

$d_4^{60} = 0.9494$ $n_D^{60} = 1.42715$

---

§ 3. La tricapryline.

Elle est inconnue aussi.

La préparation est la même que celle des triacylines précédentes. Le produit brut, après élimination de l'excès d'acide par distillation avec la trompe à eau, fut fractionné plusieurs fois dans le vide de la pompe de Boltwood jusqu'à ce que le poids spéc. restât constant.

C'est encore un liquide incolore, inodore et sans saveur, neutre au tournesol. En refroidissant la tricapryline à —15° elle se solidifia et le point de fusion, avec le thermomètre dans la masse fondante, fut trouvé entre 8° et 8°.3.

A la température ordinaire elle se mêle à l'alcool de 85 p. 100 et se dissout facilement dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme, l'essence de pétrole et le benzène.

$d_4^{20} = 0.9540$ $n_D^{20} = 1.44817$

$d_4^{40} = 0.9382$ $n_D^{40} = 1.44069$

$d_4^{60} = 0.9231$ $n_D^{60} = 1.43316$

§ 4. La tricaprine.

Je n'ai rien trouvé sur ce corps dans la littérature.

Sa préparation ne diffère pas des précédentes; la glycérine et l'acide en excès furent chauffés ensemble, sous pression réduite, à environ 200° jusqu'à ce qu'il ne se formât plus d'eau même après une nouvelle addition d'acide. L'excès d'acide ayant été chassé par distillation sous 10 m. m. le résidu se figea à la température ordinaire. Il fut dissout dans l'essence de pétrole, dont il se sépara à l'état cristallisé, comprimé entre du papier buvard et recristallisé dans le même dissolvant. Ces opérations furent répétées quelques fois et enfin la solution presqu'incolore dans l'essence de pétrole fut décolorée complètement par le noir animal. Par évaporation spontanée très lente à la température ordinaire j'obtins de grands cristaux limpides, bien formés, du point de fusion 31°.1. Le point de fusion ne changea pas par cristallisations réitérées.

La tricaprine se dissout difficilement à la température ordinaire dans l'alcool absolu, facilement à chaud. Elle se dissout facilement dans l'éther, le chloroforme, l'essence de pétrole et le benzène, même à la température ordinaire.

M. F. M. Jaeger, qui a examiné les cristaux, croit très probable qu'ils appartiennent au système anorthique.

J'ai trouvé

$$d_4^{40} = 0.9205 \qquad n_D^{40} = 1.44461$$

$$d_4^{60} = 0.9057 \qquad n_D^{60} = 1.43697$$

---

§ 5. La trilaurine.

La trilaurine a été extraite de la graisse des baies du laurier. Il est possible que Bonastre l'ait eue le premier

entre les mains, mais Marsson [1]) qui répéta ses expériences n'y réussit pas. Néanmoins il obtint au moyen d'alcool bouillant un corps cristallisé très peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther se fondant entre 44° et 45°. Il lui donna le nom de laurostéarine. Trois ans plus tard Sthamer [2]) examina la graisse des fèves de Pichurim. Il en retira par l'alcool bouillant une masse cristallisée qui, après plusieurs recristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther, formait des aiguilles inodores se fondant entre 45° et 46°. Il le nomma talc de pichurim et le croyait identique à la laurostéarine de Marsson.

Beaucoup plus tard M. Louguinine [3]) et enfin Stohmann et Langbein [4]) ont préparé la laurine soit directement des baies du laurier, soit de la graisse de laurier. Le premier trouva le point de fusion entre 44°.2 et 44°.4; les seconds entre 45° et 46°.

Je n'ai pas trouvé qu'on l'ait jamais préparée par voie de synthèse.

Je l'ai préparé comme les autres acylines. Le résidu, après la distillation de l'excès d'acide dans le vide, fut dissout à chaud dans l'alcool absolu dont il se déposa par le refroidissement. Ce traitement fut encore une fois répété. Puis le produit fut dissout dans l'essence de pétrole et complètement décoloré par le noir animal. Il s'en déposa à l'état parfaitement blanc et cristallisé avec le point de fusion 46°.4. Une nouvelle cristallisation dans l'essence de pétrole ne changea plus ce point.

La trilaurine se dissout peu dans l'alcool absolu à la température ordinaire; elle est à froid soluble dans l'éther, le chloroforme, l'essence de pétrole et le benzène. Si on la chauffe à quelques degrés au dessus de son point de fusion

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **41**, p. 330 (1842).
[2]) l. c. **53**, p. 390 (1845).
[3]) Ann. d. chim. et de phys. (6). **11**, p. 224 (1887).
[4]) J. f. pract. Chem. N. F. **42**, p. 366 (1890).

et qu'on la laisse refroidir à l'air et se soliditier, son point de fusion s'est abaissé. En la portant alors dans un bain de 43° elle restait solide; à 43°.5—44°.5 elle devenait molle et laiteuse et à 45° elle était fondue.

J'ai trouvé

$$d_4^{60} = 0.8944 \quad \text{et} \quad n_D^{60} = 1.44039$$

---

§ 6. La trimyristine.

C'est dans le laboratoire de Liebig que les premières recherches sur ce corps ont été faites par Playfair [1]), qui le sépara de la graisse, obtenue en pressant les noix de Myristica moschata, et qui lui donna son nom. Pour le corps cristallisé dans l'éther il indiqua le point de fusion 31°.

Ce point de fusion 22° au dessous de celui de l'acide myristique fit que M. Hugo Schiff suggéra à Masino [2]) d'entreprendre un nouvel examen. Masino trouva le point de fusion 55°.

M.M. Reimer et Will [3]) ont examiné la graisse des fruits de Myristica surinamensis. Ils obtinrent par cristallisation dans l'éther des aiguilles peu luisantes qui se fondaient à 55°. Cette myristine était presqu'insoluble dans l'alcool froid, mais s'y dissolvait à chaud. Elle était facilement soluble dans l'éther chaud ainsi qu'à la température ordinaire dans le chloroforme et le benzène. S'ils chauffaient la myristine à quelques degrés au dessus de son point de fusion et qu'ensuite ils la laissaient refroidir à l'air, elle formait une masse ressemblant à la porcelaine qui se fondait à 49°. En chauffant alors lentement elle redevenait solide à 50° se cristallisait et avait de nouveau le point de fusion 55°. Seule, la myristine très pure montre ce phénomène.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 37, p. 152 (1841).
[2]) l. c. 202, p. 172 (1880).
[3]) Ber. d. D. ch. Ges. 18, p. 2011 (1885).

M. Louguinine [1]) a extrait la trimyristine des noix de muscade par l'éther chaud et trouva le point de fusion à 54°.4.

Stohmann et Langbein [2]) l'ont extraite par l'alcool chaud du beurre de muscade et la recristallisaient dans l'alcool. Elle formait alors des aiguilles très fines, luisantes comme la soie et blanches, du point de fusion 54°.5—55°. Je ne crois pas qu'elle ait été préparée synthétiquement jusqu'ici.

J'ai préparé la trimyristine en chauffant la glycérine et l'acide myristique de la façon décrite. Le produit brut, après la distillation de l'excès d'acide, fut cristallisé et recristallisé plusieurs fois par l'alcool chaud et enfin dissout dans l'essence de pétrole et complètement décoloré par le noir animal. Il se déposa en aiguilles très fines et luisantes du point de fusion 56°.6 qui ne changea plus par recristallisation répétée.

La trimyristine se dissout très peu à froid dans l'alcool absolu, l'éther et l'essence de pétrole, à chaud elle est facilement soluble dans ces dissolvants, le moins dans l'alcool. Elle se dissout encore plus facilement dans le benzène et très facilement dans le chloroforme, même à la température ordinaire.

Chauffée au dessus de son point de fusion et redevenue solide par refroidissement à l'air elle forme une masse à l'aspect de porcelaine se fondant quand on la plongeait dans un bain de 45°—55°. En élévant lentement la température du bain elle se solidifiait en une masse blanche avec le point de fusion ordinaire de 56°.6. En plongeant la masse à l'aspect de porcelaine dans un bain de 35°—45° elle devenait molle et laiteuse, se solidifiant bientôt pour ne refondre qu'à 56°.6.

J'ai trouvé:

$$d_4^{60} = 0.8848 \quad \text{et} \quad n_D^{60} = 1.44285$$

---

[1]) Ann. de chim. et de Phys. (6). 11, p. 224 (1887).
[2]) J. f. pract. Chem. N. F. 42, p. 366 (1890).

§ 7. La tripalmitine.

La tripalmitine a été non seulement séparée de produits naturels mais aussi préparée synthétiquement. Je me limiterai à cette dernière.

M. Berthelot [1]) l'a obtenue en chauffant la monopalmitine (obtenue aussi par chauffage de glycérine et d'acide palmitique) avec 8 à 10 fois son poids d'acide palmitique à 250° pendant 8 heures. Pour éliminer l'excès d'acide, il dissolvait son produit dans l'éther chaud et le traitait avec de la chaux hydratée. La tripalmitine fut extraite par l'éther chaud. Elle se fondait à 61° et devenait solide à 46°.

Chittenden et Smith [2]) ont chauffé aussi l'acide palmitique et la glycérine en rapport moléculaire pendant 4 heures entre 180° et 200° en vase clos. Le produit fut traité avec de la chaux et extrait par l'éther. Après évaporation de celui-ci le résidu fut extrait une fois par l'alcool chaud pour éliminer la mono et la diacyline. Car ils ont trouvé une grande différence dans la solubilité des palmitines dans l'alcool. A 21° 100 p. d'alcool absolu de 0.787 dissolvent 0.0053 p. de tripalmitine, 0.2097 de dipalmitine et 4.1351 p. de monopalmitine. Leur tripalmitine se fondait entre 61° et 62° et se solidifiait entre 47°.5—48°. Cependant ils ont obtenu d'autres fractions fondant à 63° et même à 64°. Pour la dernière ils observèrent qu'une fois fondue et redevenue solide à l'air elle se fondait à 47° en devenant laiteuse à 45°. En élévant la température elle se solidifiait et refondait à 64°.

Comme dans les cas précédents j'ai chauffé la glycérine et l'acide à environ 200° jusqu'à ce que la production d'eau cessât, ce qui dura trois jours. La distillation de l'excès d'acide palmitique, même à l'aide de la pompe de Bolt-

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (3). **41**, p. 240 (1854).

[2]) Americ. chem. J. **6**, p. 230 (1884).

WOOD, avait de graves inconvénients surtout parce que la température du bain devait être élevée à environ 300°. C'est pourquoi j'ai préféré la séparation par l'alcool absolu. J'ai plusieurs fois recristallisé le produit brut d'abord par l'alcool absolu puis par l'essence de pétrole en le décolorant par le noir animal. J'obtins enfin la tripalmitine cristallisée, parfaitement blanche, se fondant à 65°.1. Ce point de fusion ne changea pas par cristallisation dans l'éther.

Elle se dissout dans l'alcool absolu chaud, mais elle est à peu près insoluble dans l'alcool froid. Il en est de même pour l'éther, l'éther acétique et l'essence de pétrole. Elle est un peu plus facilement soluble dans le benzène et dans le chloroforme elle se dissout à la température ordinaire.

Chauffée à environ 70° et redevenue solide elle restait solide à 45° fondait à une température un peu au dessus de 45° pour se solidifier ensuite et refondre à 65.°1.

J'ai trouvé

$$d_4^{80} = 0.8657 \quad \text{et} \quad n_D^{80} = 1.43807$$

---

§ 8. La tristéarine.

M. BERTHELOT [1]) chauffa la monostéarine (obtenue par chauffage de glycérine avec de l'acide stéarique) avec 15 à 20 fois son poids d'acide stéarique en tube clos à 270° pendant 3 heures. Le produit de la réaction dissout dans l'éther fut traité pendant un quart d'heure avec de la chaux hydratée à 100° puis la tristéarine fut extraite par l'éther bouillant. La tristéarine se fondait à 71° et devenait solide à 55°.

HEINTZ [2]) opéra environ de la même façon, mais il chauffa

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (3). 41, p. 228 (1854).

[2]) POGG. Ann. 93, p. 436 (1854).

pendant 8 heures et son tube était rempli de CO_2. La tristéarine se fondait à 55° puis se solidifiait un peu au dessus de cette température et se refondait à 71°.6.

J'ai agi comme dans la préparation de la tripalmitine. J'éliminais l'excès d'acide stéarique par plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu. Puis la tristéarine fut recristallisée par l'essence de pétrole jusqu'à ce que le point de fusion ne s'élevait plus. Il fut trouvé à 71°.6.

Elle est à peu près insoluble dans l'alcool froid, soluble à chaud. L'éther et l'essence de pétrole n'en dissolvent presque rien à froid. Même dans l'éther bouillant elle est peu soluble, un peu mieux dans l'essence de pétrole chaud. Le benzène et mieux encore le chloroforme dissolvent la tristéarine à la température ordinaire.

La tristéarine fondue et solidifiée se fond à 55° puis se solidifie presqu'immédiatement et refond à 71°.6.

J'ai trouvé

$$d_4^{80} = 0.8621 \quad \text{et} \quad n_D^{80} = 1.43987$$

CHAPITRE IV.

Discussion des résultats.

Considérons d'abord la méthode de préparation. Le chauffage de la glycérine anhydre avec un excès d'acide jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau (ou que l'acide qui distille est à peu près de 100 p. 100) présente déjà quelque garantie qu'on obtiendra la triacyline, surtout aussi parce que l'eau produite est entraînée à l'état de vapeur par un courant d'air sec. Seulement il faut admettre alors que cette eau ne se forme que par l'action désirée de l'acide sur la glycérine; or on ne saurait nier à priori la possibilité qu'elle se forme encore dans d'autres réactions. P. e. 1°. elle pourrait se séparer d'une molécule de glycérine elle même ou

de la monacyline ce qui produirait alors, soit de la glycide ou des dérivés de ce corps, soit de l'acroléine ou d'autres composés non saturés; 2°. elle pourrait être le produit de l'action de deux ou plus de molécules de glycérine entr'elles, ou de celles des mono et diacylines entr'elles ou avec la glycérine, avec formation simultanée de dérivés polyglycériques. Si ces réactions avaient eu lieu elles se seraient trahies par la présence de produits accessoires, dont quelques-uns cependant peuvent prendre naissance par d'autres réactions encore; p. e. par la séparation d'une molécule d'acide d'une molécule de mono- ou de diacyline et par l'action de la glycérine sur les acylines. Je crois cependant pouvoir admettre que la chance d'obtenir ces produits accessoires n'a pas été très grande dans les conditions où j'ai opéré, car jamais le bain d'air ou le bain métallique dont je me suis servi n'ont dépassé la température de 200°. Aussi n'ai-je trouvé mentionné nulle part qu'on ait jamais constaté la production de glycide ou de ses dérivés dans des conditions analogues, et même j'incline à croire que s'ils s'étaient formés l'excès d'acide que j'ai employé aurait produit avec eux par addition des éthers glycériques. Jamais je n'ai perçu une trace d'acroléine et aucun des autres chimistes qui ont préparé des triacylines n'en parle, excepté M. Lebedeff qui dit que sa tributyrine, qui du reste comme je l'ai déjà démontré doit avoir été très impure, avait l'odeur d'acroléine.

La production de dérivés polyglycériques de l'une ou de l'autre manière me semble moins improbable. Il pourrait à la rigueur s'en former une petite quantité dans ces conditions. M. Geitel [1]) p. e. dit les avoir obtenu avec l'acide acétique; seulement ils se forment de préférence quand il y a excès de glycérine réagissant sur la monoacyline et comme j'avais toujours un excès d'acide les conditions n'étaient pas avantageuses; du reste la petite quantité

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 55, p. 433 (1897).

qui aurait pu se produire a sans doute été éliminée dans la purification ultérieure que j'ai fait subir à mes produits.

Même dans le cas où les conditions étaient les plus avantageuses pour la production de ces produits accessoires, à savoir dans la préparation de la tributyrine [1]), je pus néanmoins par distillation fractionnée obtenir un produit dont le poids spécifique ne changea plus ni par distillation ni par traitement avec l'anhydride butyrique.

Avec les triacylines plus élevées liquides ce résultat s'obtint plus facilement, le produit brut étant plus riche en triacyline. Les triacylines solides n'ont pas été distillées mais cristallisées et recristallisées jusqu'à ce que le point de fusion restât constant. Je ne les ai donc pas exposées à une trop haute température.

En admettant que l'acyline, dont la densité, l'indice de réfraction ou le point de fusion ne changent plus après l'application d'une méthode de purification ou de séparation, est un corps unique, je crois pouvoir déduire non seulement de la méthode de préparation mais aussi de ces propriétés physiques que c'est la *triacyline*, puisqu'on peut calculer approximativement la densité et la réfraction de différentes manières ainsi que je le ferai voir et la comparer à celles que j'ai trouvées.

Les tables ajoutées à ce mémoire contiennent les données nécessaires.

La table I contient les valeurs trouvées pour la densité et l'indice de réfraction de la glycérine, des acides gras et de l'eau; et en outre les volumes moléculaires VM et les réfractions moléculaires RM, calculés d'après les formules

---

[1]) L'éthérification est ici plus lente, entr'autres à cause de la température plus basse à laquelle je pus chauffer pour ne point dépasser le point d'ébullition de l'acide butyrique et parce que l'acide butyrique retient plus fortement l'eau que les acides plus riches en carbone. Le produit brut contient plus de mono- et de diacyline que dans les autres cas.

$VM = \frac{P.M.}{d}$ et $RM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{P.M.}{d}$ (formule de LORENTZ et LORENZ); n est l'indice de réfraction pour la raie D.

La table II renferme les densités des triacylines et (col. 6) les volumes moléculaires qu'on peut en déduire. La col. 7 indique les volumes moléculaires des triacylines calculés au moyen des volumes moléculaires de la glycérine, de l'acide et de l'eau, pris à la même température, selon l'équation:

$$VM_{triacyline} = VM_{glycérine} + 3\,VM_{acide} - 3\,VM_{eau}.$$

En divisant les poids moléculaires par ces volumes moléculaires calculés on a obtenu les valeurs de la col. 8 c'est à dire les densités théoriques. Les col. 9 et 10 contiennent les différences entre les valeurs trouvées et calculées pour le volume moléculaire et la densité.

La table III est celle des indices de réfraction des triacylines pour la lumière jaune du sodium. Dans la col. 2 on trouve les réfractions moléculaires qu'on en déduit au moyen de la formule à n^2. Dans la col. 3 on a noté les réfractions moléculaires théoriques, calculées avec celles des composants d'après l'équation:

$$RM_{triacyline} = RM_{glycérine} + 3\,RM_{acide} - 3\,RM_{eau}.$$

Les réfractions moléculaires des composants sont déduites des indices de réfraction et des densités déterminées à la même température à laquelle sont déterminées l'indice de réfraction et la densité de la triacyline.

La col. 4 fait voir les différences entre les valeurs trouvées et calculées.

La table I montre que la R. M. de la glycérine augmente avec la température ce qui arrive d'ordinaire pour les R. M. si on les calcule au moyen de la formule à n^2.

Les R. M. des acides gras que j'ai examinés, ces acides étant à nombre pair d'atomes de carbone et formant donc une série vraiment homologue, augmentent pour la différence en composition de $2\,CH_2$ avec une valeur à peu près

égale, en moyenne 9.34. C'est le résultat auquel sont arrivés dans divers autres cas d'autres expérimentateurs p. e. M. Eykman (ce Rec. T. XII—XV). Cependant il ne faut pas perdre de vue que les indices de réfraction, dont j'ai déduit les R. M., n'ont pas été déterminés à la même température.

Quant à la table II je veux rappeler qu'on peut calculer plus ou moins approximativement, de différentes manières la densité et le V. M. d'une triacyline. La première, celle de M. Berthelot, a été suivie dans cette table, c'est à dire: au moyen des V. M. de la glycérine, de l'acide gras et de l'eau à la même température, tels qu'ils sont notés dans la Table 1, calculés avec les densités trouvées, j'ai calculé les V. M. des triacylines pour la température à laquelle j'ai déterminé leur densité; on les trouve dans la colonne 7 [1]).

Si l'action chimique des acides gras sur la glycérine aurait lieu sans aucun changement de volume cette méthode donnerait les valeurs exactes, mais déjà M. Berthelot ne s'y attendait pas et pour cela ajoutait une correction $\pm \alpha$. Il découle en outre d'un grand nombre de recherches sur d'autres corps analogues par différents expérimentateurs qu'en général un parfait accord ne règne pas.

Pour les éthers des acides gras en général on a cependant observé qu'ils se forment sans changement considérable de volume; et si l'on compare les chiffres de la colonne 6 qui sont les V. M. déduits de la densité trouvée à ceux de la col. 7 on arrive à la même conclusion pour les triacylines. Les différences qu'on trouve dans la colonne 10 (c'est à dire les $\pm \alpha$ de M. Berthelot) ne sont que d'un demi pour cent dans le cas le moins favorable.

---

[1]) Il était pratiquement impossible de les déterminer au point d'ébullition ou dans des conditions rigoureusement comparables et l'expérience a suffisamment démontré, à ce qu'il me semble, qu'il suffit de les déterminer à températures égales.

Pour mieux faire ressortir l'accord ou la différence entre le résultat de l'expérience et celui du calcul, j'ai déduit des V. M. calculés les densités qui sont notées dans la colonne 8, tandis que la col. 9 contient les différences de ces densités avec les densités déterminées. L'on voit que pour la triacyline qui, parce qu'elle se cristallise mieux que toutes les autres, présente la plus grande garantie de pureté, à savoir pour la tricaprine, il n'y a aucune différence; pour quelques autres la différence est petite, pour toutes les densités trouvées surpassent les densités calculées.

Je ne traiterai point la question d'où viennent ces différences, si elles résident dans la nature même des substances ou si elles sont dûes à des traces d'impuretés. La pureté de mes substances, ayant été déduite de la constance des propriétés physiques, telles que la densité et le point de fusion, ne peut être garantie que dans les limites de l'exactitude de ces déterminations. Si l'on arrive par des méthodes de plus grande précision p. e. à déterminer la densité de sorte que la 6e décimale soit sûre, on arrivera peut être aussi à obtenir par distillation fractionnée ou par d'autres moyens des corps encore plus purs que ceux que j'ai eu entre les mains. Peut-être aussi d'autres méthodes de synthèses fourniront-elles des corps plus purs. Car comme je l'ai déjà dit dans l'introduction une certitude absolue de la pureté des substances ne saurait être obtenue pour le moment, mais elle augmente à mesure que la méthode de préparation est meilleure et que le degré de précision qu'on atteint dans la détermination des propriétés physiques est plus haut.

De l'accord suffisant entre les valeurs calculées et trouvées j'ai cru cependant pouvoir conclure que les corps examinés étaient en effet des triacylines. Car si l'on calcule les valeurs pour les mono- et pour les diacylines on verra que les différences sont alors énormes.

Une seconde méthode de calcul est basée sur le fait que les triacylines examinées, dérivant d'acides gras normaux à nombre pair d'atomes de carbone, forment une

vrai série homologue, dont l'incrément est de 6 CH_2. Si l'on connaît donc la valeur de cet incrément pour une certaine température on peut partir du V. M. de l'une des triacylines pour calculer les autres à la même température.

Ayant déterminé la densité à 60° de six triacylines et calculé leurs V. M. j'ai pris la moyenne des différences entre deux termes consécutifs qui est de 102.66 pour 6 CH_2; ce qui ne diffère pas beaucoup de la valeur que d'autres expérimentateurs ont trouvée dans d'autres séries homologues. Puis je suis parti du V. M. trouvé pour la tricaprine, qui présentait la plus grande garantie de pureté, pour calculer les autres; et de ces V. M. calculés j'ai déduit les densités théoriques. Le résultat est indiqué dans la table suivante:

	Densité à 60°. trouvée	V. M. trouvé.	V. M. calculé.	Densité à 60°. calculée.	Différence des V. M.	Différence des densités.
tributyrine . .	0.9963	303.28	304.11	0.9936	+ 0.83	+ 0.0027
tricaproïne . .	0.9494	406.81	406.77	0.9495	— 0.04	— 1
tricapryline. .	0.9231	509.48	509.43	0.9232	— 0.05	— 1
tricaprine . .	**0.9057**	**612.09**	**612.09**	**0.9057**		
trilaurine . .	0.8944	713.82	714.75	0.8932	+ 0.93	+ 12
trimyristine .	0.8848	816.58	817.41	0.8839	+ 0.83	9

Ici aussi l'accord est assez suffisant.

Une troisième méthode est celle dans laquelle on se sert des volumes atomiques; c'est elle qui a donné le résultat le moins satisfaisant; ce qui n'est pas étonnant car ces valeurs sont des moyennes obtenues pour les atomes en plusieurs différentes combinaisons et l'expérience a montré clairement que ces valeurs dépendent de tant de causes qu'elles ne sauraient avoir une grandeur déterminée qu'on puisse appliquer dans tous les cas. Cette remarque s'applique aussi aux vol. at. de M. Traube, même si l'on y ajoute les valeurs du covolume.

La réfraction moléculaire peut être calculée aussi de trois manières, pareilles à celles qui ont été employées pour le calcul des V. M.

La première, celle que M. Berthelot avait indiquée autrefois, a été suivie pour la table III en employant la formule à n^2, ainsi qu'il a déjà été dit. Elle fait voir que les R. M. des triacylines, résultant des déterminations, s'accordent assez bien avec celles qu'on a calculées avec les R. M. des composants. Pour toutes, les valeurs trouvées sont plus élevées que les valeurs calculées.

La seconde méthode pour laquelle je suis parti de la R. M. de la tricaprine en ajoutant ou en retranchant l'incrément moyen, c'est à dire 27.96 pour 6 CH_2, donne les résultats suivants:

	R. M. trouvée.	R. M. calculée.	Différence.
tributyrine	76.50	76.29	+ 0.21
tricaproïne	104.26	104.25	+ 0.01
tricapryline . . .	132.01	132.21	— 0.20
tricaprine	**160.17**	**160.17**	—
trilaurine	188.27	188.13	+ 0.14
trimyristine . . .	216.44	216.09	+ 0.35
tripalmitine . . .	244.62	244.05	+ 0.57
tristéarine	272.21	272.01	+ 0.20

L'on voit que l'accord n'est pas moins satisfaisant. Cependant il convient de rappeler, ainsi que je l'ai déjà fait pour les R. M. des acides gras de la table I, que les R. M. des différentes triacylines ne sont pas déduites de déterminations de l'indice de réfraction à une même température, mais à des températures différentes et puisque les R. M. calculées avec la formule à n^2 ne sont pas tout à fait indépendantes de la température, on commet une faute, dont l'influence pourtant n'est pas aussi grande qu'on arriverait à un tout autre résultat en l'éliminant.

On peut le voir dans la table suivante pour laquelle j'ai

pris les déterminations de l'indice de réfraction à 60° pour les six premières triacylines; l'incrément est ici, 27.93 pour 6 CH_2.

	R. M. trouvée.	R. M. calculée.	Différence.
tributyrine	76.77	76.56	+ 0.21
tricaproïne	104.81	104.49	+ 0.32
tricapryline . . .	132.45	132.42	+ 0.03
tricaprine	160.35	160 35	—
trilaurine	181.27	188.28	— 0.01
trimyristine . . .	216.44	216.31	+ 0.13

Je ferai remarquer encore que l'incrément moyen pour 2 CH_2 trouvé pour les triacylines à savoir 9.32 s'accorde assez bien avec celui que j'ai trouvé pour les acides 9.34.

Pour la troisième méthode j'ai pris les réfractions atomiques de M. Conrady [1]); seulement, comme j'ai employé pour poids atomique de l'hydrogène 1.006 au lieu de 1, j'ai pris 1.057 pour la R. A. de cet élément au lieu de 1.051. L'incrément pour CH_2 est alors 4.615, plus petit donc que ce que j'ai trouvé pour les acides 4.67 et pour les triacylines 4.66. On ne peut donc pas s'attendre à un accord aussi satisfaisant que pour les deux méthodes précédentes. D'ailleurs la même remarque que j'ai faite pour les volumes atomiques s'applique aux réfractions atomiques. Ce sont des moyennes obtenues en ne tenant pas assez compte de toutes les causes qui pourraient exercer une influence sur la réfraction et qui résident dans les différentes places et liaisons des atomes.

---

[1]) Z. f. phys. Chem. 3, p. 210 (1889) O d'hydroxyle 1.521, O d'éther 1.683, O d'aldéhyde 2.287, C = 2.501.

Voici le résultat :

	R. M. calculée avec les R. A.	R. M. trouvée.	Différence.
tributyrine	76.91	76.50	— 0.41
tricaproïne	104.60	104.24	— 0.36
tricapryline . . .	132.29	132.01	— 0.28
tricaprine	159.97	160.17	+ 0.20
trilaurine	187.67	188.27	+ 0.60
trimyristine . . .	215.36	216.44	+ 1.08
tripalmitine . . .	243.05	244.62	+ 1.57
tristéarine	270.77	272.21	+ 1.44

L'accord est moins parfait qu'avec les méthodes précédentes.

Quant aux points de fusion j'ai trouvé non seulement comme mes devanceurs deux points de fusion pour la tristéarine, la tripalmitine et la trimyristine mais aussi pour la trilaurine, quoique moins accentués.

Si l'on compare les points de fusion des acides à ceux des triacylines qui en dérivent, ainsi que l'a fait M. Berthelot, on voit que pour les acides à 4, 6 et 8 at. de C. leur point de fusion est situé plus haut que celui des triacylines; pour l'acide à 10 at. de C. le point de fusion est égal à celui de la triacyline; pour les acides à 12, 14, 16 et 18 at. de C. le point de fusion est plus bas que celui des triacylines; ainsi qu'il ressort de la table suivante.

	Point de fusion.	
	de l'acide.	de la triacyline.
acide butanoïque (butyrique).	— 6°.5	—
acide hexanoïque (caproïque).	— 8°	au dessous de — 25°
acide octanoïque (caprylique).	+ 16°	+ 8 — 8°.3
acide décanoïque (caprique) .	31°.1	31°.1
acide dodécanoïque (laurique).	43°.5	46°.4
acide tétradécanoïque (myristique)	53°.6	56°.6
acide hexadécanoïque (palmitique)	62°.6	65°.1
acide octadécanoïque (stéarique)	69°.2	71°.6

Je ne puis donc pas confirmer l'opinion de M. Berthelot „que le point de fusion des corps gras neutres est toujours moins élevé que celui des acides dont ils dérivent".

Quoique je n'ai pas fait de recherches précises sur la solubilité des triacylines, par rapport à celle des acides dont elles dérivent, j'ai pourtant observé qu'en général la solubilité diminue avec l'augmentation du poids moléculaire. En comparant les divers dissolvants dont je me suis servi, quoique je n'ai pas fait des déterminations de solubilité, je puis dire que le chloroforme dissout à froid facilement toutes les triacylines examinées, le benzène moins facilement.

L'alcool absolu ne dissout facilement à froid que les trois premières; la solubilité à froid des autres diminue de plus en plus en s'élévant dans la série, les termes les plus élevés ne s'y dissolvent qu'en traces. L'essence de pétrole et l'éther dissolvent facilement à froid les cinq premières, moins la sixième, très peu les deux autres. Pour la stéarine la différence en solubilité dans l'essence de pétrole et l'éther bouillant est très forte; l'éther n'en dissout que très peu.

Des propriétés organoleptiques des triacylines je n'ai qu'à mentionner la saveur amère très intense de la tributyrine, propriété déjà indiquée par d'autres savants et qu'on retrouve dans beaucoup d'éthers composés d'alcools polyatomiques et d'acides gras pauvres en carbone. Pour toutes les autres triacylines l'odeur et la saveur, si elles en ont une, sont tellement faibles que je n'ai pu les distinguer et c'est pourquoi je dis qu'elles n'ont ni odeur ni saveur.

Leide, Mars 1899.

Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

ɜ l'eau à la même température.

8	9	10
Densité calculée.	Différence entre les densités tr. et calc.	Différence entre les V. M. calc. et tr.
$d_4^{20} = 1.0265$	0.0059	1.67
$d_4^{20} = 0.9793$	24	0.96
$d_4^{20} = 0.9521$	19	0.99
$d_4^{40} = 0.9205$	0	0.03
$d_4^{60} = 0.8937$	7	0.58
$d_4^{60} = 0.8843$	5	0.48
$d_4^{80} = 0.8641$	16	1.77
$d_4^{80} = 0.8592$	29	3.45

cylines.

cide et de l'eau.

calculée.	Différence.
75.98	0.52
03.64	0.60
81.63	0.38
59.56	0.61
87.68	0.59
15.73	0.71
43.99	0.63
2.13	*0.08*

ɔn-
ınt
nt.
ns,
les
fu-
ɔns
au
ɔus
ul-
les
nt.
ɔes
ro-
ır-
de
er.
ɔnt
ıe,
).

vec
vec
été

„C
ma

so
el
di
pa
je
q
tı

p
e
n
l'
la
d
b

q
t
c
I
t
c
e

Combinaisons de quelques acides organiques avec l'acide sulfurique,

PAR *M.M.* S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

Pour plusieurs acides organiques l'acide sulfurique concentré (nous employons d'ordinaire un acide contenant environ 96 p. 100 de H_2SO_4) est un assez bon dissolvant. Dans quelques cas nous avons observé que des dissolutions, préparées au bain-marie, déposent par le refroidissement des produits d'addition des acides organiques avec l'acide sulfurique, qui cependant sont difficiles à isoler. Ces combinaisons sont cristallisées; à l'air elles attirent très rapidement l'eau en se décomposant et en prenant un aspect porcelané. Nous les avons essorées à la trompe et séchées dans le vide sulfurique entre des plaques de porcelaine dégourdie. Les liquides qui pourraient être employés pour le lavage les décomposent.

En général, à l'analyse [1]) nous avons trouvé dans ces combinaisons plus d'acide sulfurique que les formules proposées par nous ne le demandent. Nous attribuons ce surplus à la difficulté d'éloigner les dernières traces d'acide sulfurique libre. Nous tâcherons cependant de la surmonter.

Des produits d'addition ont été obtenus jusqu'à présent des acides suivants: acide succinique, acide fumarique, acide mésaconique, acide benzoïque et acide cinnamique [2]).

---

[1]) L'acide sulfurique a été déterminé en chauffant la substance avec de l'eau, en filtrant au besoin et en précipitant l'acide sulfurique avec du chlorure de baryum. Quelquefois le sulfate de baryum a encore été purifié en le traitant avec de l'acide chlorhydrique dilué.

[2]) Probablement aussi de l'acide phtalique.

Acide succinique. Deux grammes d'acide succinique sont dissous au bain-marie dans 5 grammes d'acide sulfurique. En refroidissant la solution dans un mélange de glace et de sel marin, la combinaison se dépose. Elle forme de beaux cristaux transparents; quelquefois aussi nous avons obtenu de fines aiguilles.

I. 0.8056 gr. donnèrent 0.9268 gr. de $BaSO_4$.
II. 0.7547 „ „ 0.8499 „ „ „

Trouvé			Calculé pour
I	II		$C_4H_6O_4 + H_2SO_4$
48.4	47.4	H_2SO_4	45.4.

En dissolvant la combinaison dans l'eau et en épuisant la solution à différentes reprises à l'éther éthylique, on peut isoler un acide dont le point de fusion 185° coïncide avec celui de l'acide succinique.

Acide fumarique. Cet acide est dissous au bain-marie dans 12 à 20 fois son poids d'acide sulfurique; par le refroidissement, de belles tablettes transparentes [1]) se déposent.

I. 0.5851 gr. donnèrent 0.8797 gr. de $BaSO_4$.
II. 0.365 „ „ 0.5595 „ „ „

Trouvé			Calculé pour
I	II		$C_4H_4O_4 + 2\,H_2SO_4$
63.2	64.5	H_2SO_4	62.8.

Nous avons encore titré la combinaison en solution aqueuse avec de la baryte caustique, en employant la phénolphtaléine comme indicateur.

I. Pour neutraliser 0.7642 gr. 143.3 c. c. d'une lessive de baryte décinormale ont été employés. Calculé pour la formule $C_4H_4O_4 + 2\,H_2SO_4$ 146.9 c. c.

II. Pour neutraliser 0.2500 gr. 47.1 c. c. d'une lessive de baryte décinormale ont été employés. Calculé 48.1 c. c.

En chauffant la combinaison avec de l'alcool méthylique on obtient le fumarate de méthyle. En la traitant à froid avec de l'eau l'acide sulfurique se dissout (avec une partie de l'acide fumarique), et laisse un résidu d'acide fumarique.

Acide mésaconique. On le dissout au bain-marie

---

[1]) M. Behrens a eu la bonté de nous communiquer que ces tablettes sont apparemment monocliniques.

dans la triple quantité d'acide sulfurique; en refroidissant la solution dans un bain de glace et de sel marin on obtient une cristallisation du produit d'addition.

I. 0.4944 gr. donnèrent 0.5110 gr. de $BaSO_4$.
II. 0.5762 „ „ 0 6095 „ „ „

Trouvé			Calculé pour
I.	II.		$C_5H_5O_4 + H_2SO_4$
43.4	44.5	H_2SO_4	43.—.

Acide benzoïque. Cet acide est dissous au bain-marie dans cinq fois son poids d'acide sulfurique; par le refroidissement on obtient une cristallisation en aiguilles.

I. 0.8300 gr. donnèrent 0.9445 gr. de $BaSO_4$.
II. 0.5710 „ „ 0.6645 „ „ „

Trouvé			Calculé pour
I	II		$C_7H_6O_2 + H_2SO_4$
47.9	48.9	H_2SO_4	44.5.

En traitant la combinaison avec de l'eau froide, il resta de l'acide benzoïque comme résidu.

Acide cinnamique. L'acide cinnamique est dissous au bain-marie dans 10—18 fois son poids d'acide sulfurique. Par le refroidissement des aiguilles transparentes se déposent. En les traitant avec de l'eau, l'acide sulfurique se dissout, et il reste un résidu d'acide cinnamique. Dans cette combinaison nous avons dosé approximativement l'acide cinnamique, en traitant à diverses reprises avec un peu d'eau froide, et filtrant sur un filtre taré. L'acide cinnamique fut séché à la température ambiante sur de l'acide sulfurique.

I. 0.6725 gr. donnèrent 0.8312 gr. de $BaSO_4$.
II. 0.111 „ „ 0.136 „ „ „
III. 0.7128 „ „ 0.3250 „ d'acide cinnamique.

Trouvé				Calculé pour
I	II	III		$2\,C_9H_8O_2 + 3\,H_2SO_4$
52.—	51.5	—	H_2SO_4	49.8
—	—	45.6	$C_9H_8O_2$	50.2.

Quelquefois aussi, sans que nous puissions préciser les conditions, nous avons obtenu une combinaison de molécules égales des acides cinnamique et sulfurique.

I. 0.130 gr. donnèrent 0.128 gr. de $BaSO_4$.
II. 0.3594 „ „ 0.3626 „ „ „

Trouvé			Calculé pour
I	II		$C_9H_8O_2 + H_2SO_4$
41.4	42.4	H_2SO_4	39.8

La combinaison des acides sulfurique et fumarique se prête à la recherche microchimique de ce dernier. Nous devons cette donnée à la bienveillance de M. le prof. Behrens à Delft Peut-être encore quelques autres des produits d'addition décrits pourront être utilisés dans l'analyse microchimique. Nous comptons revenir sur ce point.

Doit-on envisager ces substances comme des combinaisons moléculaires ou des combinaisons atomiques? Nous préférons discuter cette question, quand nous disposerons de plus de données; pour le moment nous voulons seulement remarquer, que dans le dernier cas l'acide sulfurique se combine probablement avec le reste carboxyle, pour former le groupement $-C\begin{cases} OH \\ OH \\ O.SO_2OH \end{cases}$. De tels produits intermédiaires pourraient jouer un rôle dans la formation des éthers d'acides organiques par le traitement de ces acides avec des alcools et de l'acide sulfurique.

En terminant, nous remercions M.M. W. Jansen, M. van Breukeleveen et I. W. Boeseken du dévouement, avec lequel ils nous ont assistés dans ces recherches.

Delft/Amsterdam, Avril 1899.

Sur l'oxydation directe de l'éthylène trichloro-éthyl-oxylé $Cl_2C=CCl(OC_2H_5)$ [1],

PAR M. L. HENRY.

Le mémoire de M. SWARTS: Sur l'oxydation des dérivés haloïdes de l'éthylène, a rappelé mon attention sur les recherches que j'ai faites autrefois concernant le même objet, en ce qui regarde l'éthylène trichloro-éthyl-oxylé $Cl_2C=CCl(OC_2H_5)$.

Voici les faits que j'ai constatés:

Abandonnés à l'air ordinaire, dans un vase largement ouvert, tel qu'une capsule, les éthylènes trichloro-méthyl-oxylé $Cl_2C=CCl(OCH_3)$ et éthyl-oxylé $Cl_2C=CCl(OC_2H_5)$ ne tardent pas à devenir acides et à dégager d'abondantes vapeurs chlorhydriques. Après quelque temps, le tout se transforme en une cristallisation d'acide oxalique. Celui-ci est l'aboutissant final de l'action simultanée de l'oxygène et de la vapeur d'eau renfermés dans l'air.

Les choses se passent autrement avec l'oxygène sec. L'éthylène trichloro-éthyl-oxylé, agité avec ce gaz, l'absorbe en s'échauffant sensiblement. Il se transforme à la longue en un liquide incolore, d'une odeur suffocante,

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad roy. de Belgique, 3e série, T. XXXVI, n°. 12, pp. 497—504, 1898.

fumant fortement à l'air et se transformant avec l'eau en acide oxalique.

Je lis dans mon journal de travail que j'ai mis en réaction 167 grammes d'éthylène trichloro-éthyl-oxylé pur. A travers cette masse liquide, on a fait passer, en un courant lent, 16 litres d'oxygène, dont une partie seulement a été absorbée.

Il est utile de faire remarquer qu'une molécule-gramme d'éthylène trichloro-éthyle-oxylé pèse 175.5 et qu'un atome-gramme d'oxygène, 16 grammes, mesure, dans les conditions normales, 11 litres 163 centimètres cubes.

Sans vouloir revenir, en ce moment, sur le mécanisme de cette oxydation, j'ai déjà dit que j'en regardais le produit comme constituant le chlorure de l'acide chloro-oxalo-vinique [1]), $(HO)CO-C<^{Cl_2}_{OC_2H_5}$, composé analogue à l'acide oxalo-vinique $(HO)OC-C<^{O}_{OC_2H_5}$, que j'avais fait connaître antérieurement [2]).

Chlorure de chloro-oxalo-vinyle $ClCO-C<^{Cl_2}_{OC_2H_5}$

— d'oxalo-vinyle $ClCO-C<^{O}_{OC_2H_5}$

Après l'absorption de l'oxygène, ce liquide a été soumis à la distillation, sous la pression ordinaire. Celle-ci s'est opérée sans point fixe. Je lis dans mes notes qu'elle a commencé vers 100°, qu'une bonne partie du liquide a passé vers 140° et qu'à la fin le thermomètre est monté au delà de 200°. Je m'attendais à plus de constance dans les indications thermométriques et j'avoue que cette variation m'a troublé dans mes prévisions.

---

[1]) Voir Berichte der deutschen chemischen Gesellschafft, T. XII, p. 1838 (année 1879), et Association française pour l'avancement des sciences, Compte rendu de la VIIIe session, Montpellier, 1879, p. 461.

[2]) Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris, T. LXXIII, p. 39 (année 1871).

Quoiqu'il en fût, la portion du produit qui avait passé vers 140° a été analysée. Voici les résultats du dosage du chlore:

	Substance.	Ag Cl	Chlore p. 100 [1].
I . .	0.4113 gr.	0.9124 gr.	55.06
II . .	0.4136 „	0.9209 „	55.57

Le chlorure de chloro-oxalo-vinyle

$$ClCO.C<\begin{matrix}Cl_2\\OC_2H_5\end{matrix}$$

renferme 55.61 p. 100 de chlore.

L'accord est par conséquent satisfaisant.

Ces recherches remontent à l'automne de 1879. J'en ai entretenu la section de chimie du Congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences, au mois d'août 1880 [2]).

Toutefois, je ne me suis pas décidé à livrer ces résultats à la publicité, parce que je me proposais d'y revenir, ne parvenant pas à m'orienter comme je le désirais dans les faits constatés pendant la distillation du liquide, après l'absorption de l'oxygène.

Au milieu d'autres occupations, j'ai pendant longtemps perdu de vue cet objet de recherches.

Depuis lors, les travaux publiés par M.M. Anschutz [3]) et Fauconnier [4]) sur les produits de la réaction de PCl_5 avec les éthers oxaliques, m'ont mis à même de comprendre ce qui se passe dans ces circonstances.

---

[1]) L'éthylène trichloro-éthylé qui avait servi à cette opération était bien pur. Il avait bouilli, sous la pression ordinaire, à 154°—155° et l'on y avait trouvé 60.35 p. 100 de chlore, alors que la formule $Cl_2C=CCl(OC_2H_5)$ en demande 60.57.

[2]) Compte rendu de la IX session, Reims, 1880, p. 429.

[3]) Liebig's Annalen der Chemie, T. CCLIV, pp. 19 et 20 (année 1889).

[4]) Comptes rendus, etc. T. CXIV, p. 122 (année 1892).

L'éther chloro-oxalo-vinique de M. Anschutz :

$$C_2H_5O.CO.C<\begin{matrix}Cl_2\\OC_2H_5\end{matrix}$$

produit direct de l'action de PCl_5 sur l'éther oxalique, bout, sous la pression de 10 millimètres, à 83°—85°. On peut en inférer que, sous la pression ordinaire, ce composé bout ou bouillirait vers 185°, sensiblement au même point que l'éther oxalique lui-même

$$C_2H_5O.CO-CO.OC_2H_5$$

qui bout à 186°.

M. Anschutz a constaté encore que cet éther bichloro-oxalique, soumis à l'action de la chaleur, se dédouble

$$C_2H_5O.CO.C<\begin{matrix}Cl_2\\OC_2H_5\end{matrix}=C_2H_5O.CO.C\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}+C_2H_5Cl$$

en chlorure d'éthyle et chlorure d'oxalo-vinyle $ClCO-CO(OC_2H_5)$, bouillant à 135°—136°.

Si l'on rapproche les points d'ébullition de ces composés

$(C_2H_5O)OC-CO(OC_2H_5)$	Eb. 186°.
$(C_2H_5O)OC-CCl_2(OC_2H_5)$	Eb. vers 185°.
$(C_2H_5O)OC-COCl$	Eb. 135°—136°.

on peut légitimement conclure de leur comparaison :

a. Que le remplacement de O par Cl_2 dans les dérivés oxy-éthyliques de l'acide oxalique ne modifie pas sensiblement la volatilité ;

b. Que la transformation du composant $OC(OC_2H_5)$ oxy-éther dans ces dérivés en composant chlorure acide $OCCl$, abaisse le point d'ébullition de 50° environ.

Pour ce double motif, je suis autorisé, ce me semble, à attribuer au chlorure de l'acide chloro-oxalo-vinique

$$C_2H_5O-C\begin{matrix}Cl_2\\C\end{matrix}<\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}$$

qui est, selon moi, le produit réel de l'oxydation de l'éthy-

lène trichloro-éthyl-oxylé $Cl_2C = CCl(OC_2H_5)$, 135°—140° environ comme point d'ébullition, la même volatilité qu'au chlorure d'oxalo-vinyle $ClCO—CO(OC_2H_5)$.

D'autre part, le chlorure d'oxalyle $ClCO—COCl$ de M. Fauconnier, produit de l'action complète de PCl_5 sur l'éther oxalique

$$\begin{array}{l} OC—OC_2H_5 \\ | \\ OC—OC_2H_5 \end{array} + 2PCl_5 = \begin{array}{l} Cl_2C—OC_2H_5 \\ | \\ Cl_2C—OC_2H_5 \end{array} + 2POCl_3$$

$$= \begin{array}{l} ClCO \\ | \\ ClCO \end{array} + 2C_2H_5Cl,$$

bout vers 70° [1]).

De plus, il est à remarquer que ce composé renferme à peu près la même quantité centésimale de chlore que le chlorure de chloro-oxalo-vinyle lui-même.

	Chlore p. 100.
$ClCO—CCl_2(OC_2H_5)$	55.61
$ClCO—COCl$	55.90

Tout cela étant, voici comment s'explique, à mon sens, la distillation du produit brut de l'oxydation de l'éthylène trichloro éthyl-oxylé.

Ce produit étant constitué exclusivement, ou au moins en grande partie, par du chlorure de chloro-oxalo-vinyle $ClCO—CCl_2(OC_2H_5)$, a dû fournir une notable portion bouillant vers 140°. Le dédoublement partiel de ce composé, sous l'action de la chaleur, en chlorure d'éthyle C_2H_5Cl et chlorure d'oxalyle $ClCO—COCl$, a per-

---

[1]) C'est à peu près le point d'ébullition que lui assignent ses relations avec l'éther oxalique et l'éthane perchloré.

$(C_2H_5O)OC—CO(OC_2H_5)$	Éb. 186°	— 50°
$ClOC—CO(OC_2H_5)$	135°	— 50°
$ClOC—COCl$	85°	
$Cl_3C—CCl_3$	185°	67°
$ClOC—CCl_3$	118°	67°
$ClOC—COCl_3$	51°	

mis à la distillation de s'établir avant 100°. Si le produit analysé n'était pas exclusivement du chlorure de chloro-oxalo-vinyle $ClCO-CCl_2(OC_2H_5)$, il ne pouvait renfermer que du chlorure d'oxalyle dont la présence ne pouvait pas en altérer la composition centésimale.

J'ajouterai enfin que l'oxygène qui avait servi à réaliser cette oxydation n'étant pas probablement d'une siccité absolue, il a dû se former de l'acide oxalo-vinique $(HO)CO-CO(OC_2H_5)$, lequel bout à 117°, sous la pression de 15 millimètres.

C'est la présence de ce corps qui, vraisemblablement, a permis à la colonne mercurielle de s'élever jusque vers 200°.

Quoi qu'il en soit, je me propose de reprendre à nouveau cette question de l'oxydation de l'éthyle trichloro-éthyl-oxylé.

Le chlorure de chloro-oxalo-vinyle $ClCO-CCl_2(OC_2H_5)$, qui en est le produit réel, est un composé qui mérite certes un examen approfondi, car il est permis d'en attendre des réactions d'un haut intérêt, notamment au point de vue synthétique.

Lorsque je m'en suis occupé, il y a bientôt vingt ans, la distillation dans le vide ou sous pression réduite n'était pas encore entrée, comme aujourd'hui, dans la pratique courante des laboratoires. J'ai tout lieu d'espérer qu'en la mettant en usage, je pourrai isoler ce chlorure, de composition si complexe, à l'état de pureté. Son correspondant méthylique $ClCO-CCl_2(OCH_3)$ devant être plus volatil et plus stable sous l'action de la chaleur [1]), j'aurai soin de mettre aussi en réaction l'éthylène trichloro-méthyl-oxylé $Cl_2C-CCl(OCH_3)$, éb. vers 130°—135°.

---

[1]) Selon M. Anschutz (loc. cit.), le chloro-oxalate biméthylique $Cl_2C(OCH_3)-CO(OCH_3)$ bout, presque sans décomposition, à 179°—181°, sous la pression ordinaire. Le chlorure d'oxalo-vinyle méthylique $ClCO-CO(OCH_3)$ bout, sous la pression ordinaire, à 118°—120°.

Sur la préparation du glycol éthylénique [1]),

PAR *M.* L. HENRY.

Dans un mémoire publié il y a quelque temps [2]), nous nous sommes proposé, mon fils M. PAUL HENRY et moi, de perfectionner la préparation du glycol éthylénique $C_2H_4 - (OH)_2$.

Une des causes des rendements peu avantageux de la plupart des méthodes en usage pour obtenir ce composé important, est la difficulté de l'extraire de l'eau au sein de laquelle il prend naissance. On doit recourir à des évaporations longtemps prolongées, pendant lesquelles une partie du produit disparaît avec la vapeur d'eau. C'est dans ce but que nous avons remplacé, comme agent de saponification des acétines éthyléniques, les solutions basiques aqueuses par une base elle-même facilement volatile, l'alcool méthylique légèrement aqueux.

Il est inutile que je revienne sur le mécanisme et les avantages divers de ce genre de saponification.

Je crois être arrivé aujourd'hui à une méthode plus avantageuse encore, surtout parce qu'elle est plus expéditive, tout en fournissant un rendement presque intégral.

Cette méthode est simple; elle consiste en deux points:

a. Saponifier l'acétine glycolique par les bases comme telles, à l'état solide;

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., T. XXXVII, 1e partie, N°. 1, pp. 9—17, 1899.

[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., T. XXXII, p. 402 (année 1896).

b. Extraire le glycol fourni par la distillation dans le vide ou sous très faible pression.

Avant d'aller plus loin, je crois utile de rappeler que j'ai déjà fait usage autrefois de la potasse caustique, solide, pulvérulente, pour obtenir un alcool à l'état libre, à l'aide de son acétate. C'est ainsi qu'en 1872 [1]), j'ai préparé l'alcool allylique monobromé C_3H_4Br-OH en saponifiant son acétate $C_3H_4Br-C_2H_3O_2$ par la potasse caustique solide.

A cette époque, la distillation dans le vide ou sous faible pression n'était pas encore entrée, comme aujourd'hui, dans la pratique courante des laboratoires de chimie. L'alcool allylique monobromé formé dans ces conditions a été extrait par la distillation de la masse au bain d'huile sous la pression ordinaire. Cet alcool bout d'ailleurs à une température relativement basse, à 155°, et l'acétate potassique ne fond que vers 290°. Il n'était donc pas à craindre que la chaleur nécessaire pour expulser l'alcool déterminât la décomposition de ce sel.

Depuis lors, j'ai mis en pratique le même procédé pour obtenir le nitrile γ-oxybutyrique $CN-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$ [2]). Ce nitrile-alcool devant bouillir vers 240° [3]), j'ai pensé qu'il serait avantageux pour l'extraire de distiller la masse pâteuse résultant de la saponification de son acétate par la potasse caustique solide, sous une pression fortement réduite. L'expérience a constaté l'excellence du procédé.

Ayant à choisir entre les deux hydroxyles alcalins, j'ai donné la préférence à la potasse caustique, parce que sa

---

[1]) Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin, Bd. V, p. 453.

[2]) Voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série, T. XXXV, p. 176 (année 1898), et mémoires „Sur les nitriles-alcools aliphatiques", etc. dans les Mémoires in-8°, T. LVII, p. 71.

[3]) Ce nitrile-alcool est l'homologue immédiatement supérieur du nitrile lactique primaire $CN-CH_2-CH_2(OH)$, qui bout à 222° sous la pression ordinaire.

chaleur de neutralisation, notamment par l'acide acétique, est notablement plus élevée que celle de la soude caustique.

Tous corps solides.

$$C_2H_4O_2 + \begin{matrix} KOH \\ NaOH \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_3KO_2 \\ C_2H_3NaO_2 \end{matrix} + H_2O \qquad \begin{matrix} 21.7 \text{ calories}^{1)} \\ 17.2 \quad \text{id.} \end{matrix}$$

Je ne doute nullement toutefois que la soude ne soit capable aussi de déterminer une saponification complète, mais je ne l'ai pas employée.

L'application de cette méthode à la préparation des alcools polyatomiques, et spécialement des glycols, se présentait d'elle même à l'esprit.

Voici le résultat de deux essais opérés dans ce but.

A 73 grammes de diacétine éthylénique, soit une demi-molécule, on a ajouté lentement et par petites portions 28 grammes de potasse caustique sèche et bien pulvérisée. La réaction est vive et le dégagement de chaleur intense.

Il en résulte une masse visqueuse. On l'a chauffée au bain d'huile sous pression réduite. La rectification du produit brut de cette distillation a fourni 28 grammes de glycol éthylénique. On aurait dû en recueillir 31. Le rendement de l'opération a donc été de 90 p. 100.

Dans une autre opération, exécutée dans les mêmes conditions, 146 grammes de diacétine éthylénique ont fourni 55 grammes de glycol éthylénique, ce qui équivaut à un rendement de 88 p. 100.

Une autre fois, on a soumis de la même manière 110 grammes de diacétine triméthylénique $(C_2H_3O_2)CH_2 - CH_2 - CH_2(C_2H_3O_2)$ à l'action de 70 grammes de potasse caustique. Après distillation de la masse au bain d'huile, sous pression réduite, on a recueilli 43 grammes de glycol triméthylénique $C_3H_6 - (OH)_2$. Il en aurait fallu

---

[1]) Berthelot, Thermochimie, T. II, p. 777.

théoriquement 52 grammes. Cela équivaut à un rendement de 83 p. 100 [1]).

Cette méthode présente cependant certain inconvénient: la masse, mélange du glycol et de l'acétate potassique, se fond sous l'action de la chaleur et se transforme en un liquide plus ou moins épais qui mousse, alors que les vapeurs du glycol en sont chassées. La distillation en devient difficile par suite de cette circonstance.

J'ai pensé que l'on remédierait à cet obstacle en substituant aux alcalis les terres alcalines qui déterminent des acétates moins fusibles que les alcalins. Leur chaleur de neutralisation acétique, tout en étant moindre que celle des alcalis proprement dits, est toutefois assez élevée pour déterminer une saponification complète.

Tous corps solides [2])			calories.
	$Ca(OH)_2$	$(C_2H_3O_2)_2Ca$	21.2
$2\,C_2H_4O_2 +$	$Sr(OH)_2 = 2\,H(OH) +$	$(C_2H_3O_2)_2Sr$	29.5
	$Ba(OH)_2$	$(C_2H_3O_2)_2Ba$	30.3

J'ai d'abord fait usage de la baryte caustique, la base la plus énergique. Dans une molécule de diacétine éthylénique, soit 146 grammes, on a introduit par petites portions successives 171 grammes, soit une molécule d'hydroxyde barytique pulvérisé.

La réaction est vive; il se dégage beaucoup de chaleur et l'on obtient en fin de compte une masse épaisse et

---

[1]) Ces 110 grammes d'acétine triméthylénique provenaient de l'action de 150 grammes de bibromure de triméthylène sur 200 grammes d'acétate potassique, en dissolution dans l'alcool à 90 p. 100. On a chauffé pendant cinq à six heures au bain d'eau, dans un appareil à reflux. Du liquide refroidi, séparé à la trompe du KBr formé, on a retiré, après expulsion de l'alcool, à l'aide de quelques distillations fractionnées, ces 110 grammes d'acétine. Il en aurait fallu théoriquement 120; cela représente un rendement de 91.6 p. 100.

A ces 150 grammes de bibromure de triméthylène correspondent 56 grammes de glycol. On en a recueilli 43 grammes, ce qui représente, après cette double opération, un rendement final de 77 p. 100.

[2]) Berthelot, l. c.

dure. L'addition d'une certaine quantité d'alcool a été jugée nécessaire pour rendre la masse moins cohérente, après l'avoir mélangée intimement, et en faciliter la distillation. Celle-ci a été opérée, comme d'habitude, au bain d'huile et sous pression très faible. Elle s'est passée régulièrement, la mousse ne se produisant plus. On a recueilli une quantité de glycol éthylénique correspondant, à peu de chose près, à une molécule, c'est-à-dire la quantité théorique.

L'emploi de la baryte caustique n'offre qu'un seul inconvénient, celui de nécessiter, à cause du poids atomique élevé du baryum, une quantité trop considérable de matière solide pour déterminer la saponification. Je l'ai remplacée par la chaux hydratée, qui en possède tous les avantages et dont la masse réactionnelle est beaucoup moindre.

Métaux.		Hydroxydes $R(OH)_2$
Ca	40	74
Sr	87	121
Ba	137	171

Sa chaleur de neutralisation acétique n'est, à la vérité, que les deux tiers de celle de la baryte; elle suffit toutefois, comme l'expérience l'a prouvé, pour assurer une décomposition complète de l'acétine glycolique.

A 146 grammes de diacétine $C_2H_4(C_2H_3O_2)$, une molécule, on a ajouté, par petites portions successives, 74 grammes, une molécule, d'hydroxyde calcique pulvérulent $Ca(OH)_2$ [1]. La réaction s'opère vivement et s'accompagne d'un échauffement notable. Le tout constitue une masse semi-solide. On l'a d'abord distillée au bain d'huile, sous la pression de 30 à 40 millimètres. Cette distillation s'est faite paisiblement, sans être contrariée par aucune mousse de la masse. Une seconde rectification du liquide a fourni 58 grammes de glycol éthylénique. Il en aurait fallu théoriquement 62 grammes. Le rendement a donc été de 93 p. 100.

---

[1]) En réalité, 56 grammes de chaux anhydre, transformée ultérieurement en hydroxyde.

Je crois indispensable d'ajouter que toute l'opération, la saponification de l'acétine [1]) et la distillation du glycol formé, doivent se faire dans le même appareil. J'ai employé une sorte de cornue en porcelaine, formée de deux pièces s'adaptant hermétiquement l'une à l'autre, de manière à permettre une distillation sous pression réduite. Dans la partie inférieure, dégagée de la partie supérieure qui lui sert de couvercle pendant la distillation, s'opère, dans les conditions indiquées, la saponification de l'acétine.

A l'heure présente, le glycol éthylénique constitue un produit très coûteux; quoiqu'il ait depuis deux ans diminué de prix, il est encore renseigné dans le catalogue de la maison Kahlbaum (octobre 1898) à 31 francs les 100 grammes. La méthode que je viens de faire connaître est appelée, ce me semble, à déterminer une diminution notable dans la valeur commerciale de ce composé si important. Cette méthode ne pourrait pas être plus simple; le point important dans sa mise en pratique est la distillation dans le vide ou sous pression très réduite de la masse semi-solide renfermant le glycol et l'acétate, après la saponification calcique. Dans des établissements aussi bien outillés, sous tous les rapports, que ces grandes fabriques allemandes où se préparent les produits chimiques scientifiques, cette méthode doit donner des résultats plus satisfaisants encore que ceux que j'ai pu obtenir et que je viens de rapporter.

Puisque j'en suis à parler de la valeur marchande des composés éthyléniques, j'ajouterai que je ne puis assez

---

[1]) La transformation du bibromure d'éthylène en acétine peut se faire de deux façons, à l'aide de l'acétate potassique:

1°. En l'absence de tout dissolvant. Voir sous ce rapport le mémoire „Sur la préparation du glycol éthylénique", cité plus haut;

2°. Au sein de l'alcool éthylique. Je crois inutile de revenir sur les détails de cette opération classique.

Dans l'un et dans l'autre cas, les rendements, sans être théoriques sont de ceux que l'on peut regarder comme très avantageux.

m'étonner de l'élévation extrême du prix actuel de la monochlorhydrine éthylénique; dans le dernier catalogue de KAHLBAUM, les 100 grammes sont cotés à 75 francs. Or la monochlorhydrine éthylénique se fait aisément à l'aide du glycol; je ne connais pas de meilleure méthode, à tous les points de vue, que celle de CARIUS: réaction du chlorure de soufre S_2Cl_2 sur le glycol [1]).

$$2\,C_2H_4 < {}^{OH}_{OH} + 2\,S_2Cl_2 =$$
$$2\,C_2H_4 < {}^{Cl}_{OH} + 2\,HCl + SO_2 + S_3.$$

Cette réaction est aisée, expéditive, le rendement en est presque intégral et le produit qu'elle fournit facile à purifier. En outre, le chlorure de soufre est à vil prix. Je ne vois aucune proportion raisonnable entre le prix actuel du glycol et de son dérivé monochlorhydrique; celui-ci doit être évidemment plus coûteux que le glycol dont il est dérivé, mais évidemment pas dans le rapport actuel de 3 à 7. J'ai la confiance que cette situation se modifiera dans un prochain avenir, pour rentrer dans la vérité des choses.

J'avais pensé que la méthode de préparation de certains alcools que je viens de faire connaître pourrait être utilisée pour obtenir des chlorhydrines $C_nH_{2n} < {}^{Cl}_{OH}$, et notamment la monochlorhydrine triméthylénique $C_3H_6 - (OH) - Cl$, à l'aide de l'acétate correspondant $C_3H_6 - (C_2H_3O_2)Cl$. On sait que celui-ci s'obtient aisément par l'action du chloro-bromure de triméthylène sur l'acétate potassique. L'expérience a constaté qu'il n'en est pas ainsi.

Je tiens à remercier, en terminant, mon assistant M. AUGUSTE DE WAEL de son intelligente collaboration aux divers essais relatés dans cette notice.

---

[1]) LIEBIG'S Annalen der Chemie, T. CXXIV, p. 257 (année 1862).

Sur le nitrile éthyléno-acétique

$$\begin{array}{l} H_2C \\ \quad | \\ H_2C \end{array} \diagdown CH-CN$$ [1]),

PAR *M.* L. HENRY.

J'ai fait connaître il y a quelque temps [2]) un nitrile de la formule C_3H_5-CN que j'ai regardé comme un composé non saturé. Je l'ai décrit sous les noms de nitrile vinyl-acétique et allyl-formique, en lui attribuant la formule de constitution $H_2C=CH-CH_2-CN$ qui en fait l'homologue immédiat du nitrile allyl-acétique $CN-CH_2-CH_2-CH=CH_2$.

Or je me suis trompé quant à la nature de ce composé et je tiens à rectifier moi-même l'erreur que j'ai commise.

Si l'on tient compte de l'origine de ce produit, on admettra certainement qu'il était naturel de se méprendre sur la constitution de ce dérivé et même qu'il eût été difficile de ne pas le faire.

Ce nitrile provient en effet de la distillation répétée du nitrile butyrique normal γ chloré $CN-CH_2-CH_2-CH_2Cl$ sur de la potasse caustique pulvérulente. Celle-ci en élimine les éléments d'une molécule d'acide chlor-

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série, t. XXXVII, 1re partie, N°. 1, pp. 17—22, 1899.

[2]) Voir ma notice Sur divers composés non saturés, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXXVI, p. 34 (année 1898), et mon mémoire Sur les nitriles-alcools aliphatiques, etc., t. LVII, p. 172 des Mémoires in-8°.

hydrique L'analogie constante dans cette sorte de réaction m'autorisait à penser que cette élimination se faisait aux dépens du système terminal $-CH_2-CH_2Cl$, pour constituer le système non saturé vinylique $-CH=CH_2$. Or il n'en est rien. Le groupement $-CH_2-$, voisin du composant terminal $-CH_2Cl$, est respecté et la réaction se passe entre celui-ci et le groupement $-CH_2$ attaché au fragment CN, pour déterminer une chaîne triangulaire close $\begin{array}{c} C \\ | \\ C \end{array}\!\!>C$. Le composé nitrilique, bouillant à 135°, produit de cette distillation, est en effet, en réalité, le nitrile éthyléno-acétique

$$\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C \end{array}\!\!>CH-CN$$

$$(ClCH_2-CH_2-CH_2-CN)-HCl=\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C \end{array}\!\!>CH-CN.$$

Dans l'idée où j'étais que ce composé n'était pas saturé, j'ai dû recourir, pour le transformer en son acide, à l'action des alcalis caustiques.

Chauffé dans un appareil à reflux, au bain d'eau, avec une solution aqueuse de potasse caustique, ce composé, qui d'abord surnage, disparait lentement en dégageant de l'ammoniaque. Le sel potassique résultant de cette action a été décomposé par l'acide chlorhydrique aqueux et l'acide mis en liberté extrait par l'éther.

Les propriétés de cet acide s'accordent parfaitement avec celles qu'assigne à l'acide carbo-triméthylénique $\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C \end{array}\!\!>CH-CO(OH)$, M. W.-H. Perkin jun. [1]), lequel n'est autre que l'acide obtenu, à la même époque, par M. F. Röder, dans le laboratoire de M. R. Fittig [2]).

---

[1]) Journal of the Chemical Society, t. XLVII, p. 815 (année 1885).

[2]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CCXXVII, pp. 25 et suiv. (année 1885).

Cet acide bout à 181°—182° sous la pression ordinaire. C'est un liquide quelque peu épais, à odeur butyrique, se congelant aisément dans un mélange réfrigérant de sulfate bisodique et d'acide chlorhydrique, en cristaux de grandes dimensions, fusibles vers 16° à 17° [1]).

Sa densité à l'état liquide est, à 25°, égale à 1.551.

Prise dans la vapeur de l'alcool amylique, sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3.15.

Substance	0.0305 gr.
Pression barométrique	742 m. m.
Mercure soulevé	620 m. m.
Tension de la vapeur	122 m. m.
Volume de la vapeur	68.9 c. c.
Température	130°

La densité calculée est 2.97.

Comme l'acide de M. Perkin et de MM. Fittig et Röder, ce composé ne manifeste pas de pouvoir additionnel au brome.

Pas plus que l'acide qui lui correspond, le nitrile C_3H_5-CN, éb. 135°, dérivé du nitrile butyrique normal γ chloré $CN-CH_2-CH_2-CH_2Cl$, ne possède, dans les conditions ordinaires, de pouvoir additionnel au brome. Cette inertie est d'autant plus remarquable que les nitriles non saturés en général $C_nH_{2n-1}-CN$, et notamment ceux que j'ai fait connaître dans les derniers temps, réagissent plus vivement, souvent même d'une manière explosive, avec cet élément.

Ce nitrile, de même que son acide, possède une grande aptitude à la solidification. Refroidi dans un mélange de neige carbonique et d'éther, il se congèle en belles lamelles, fusibles à — 27°.

Quant au véritable nitrile isocrotonique ou vinylacétique $CH_2=CH-CH_2-CN$, je ne vois d'autre moyen pour l'obtenir que la déshydratation de l'amide de l'acide isocrotonique de Geuther, $CH_2=CH-CH_2-CO(OH)$.

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CCXXVII, pp. 25 et suiv. (année 1885).

J'espère pouvoir le faire connaître dans un prochain avenir.

On remarquera qu'aux étages C_3 et C_4, les nitriles saturés ont, à peu de chose près, le même point d'ébullition que les éthers éthyliques correspondants.

Étage C_3.

CH_3-CH_2-CN	Eb.	98°
$CH_3-CH_2-CO(OC_2H_5)$		98°

Etage C_4.

$CH_3-CH_2-CH_2-CN$	Eb.	118°
$CH_3-CH_2-CH_2-CO(OC_2H_5)$		120°
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CN$		107°—108°
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CO(OC_2H_5)$		110°
$\begin{matrix}H_2C\\ \vert\\H_2C\end{matrix}>CH-CN$		135°
$\begin{matrix}H_2C\\ \vert\\H_2C\end{matrix}>CH-CO(OC_2H_5)$		133° — 134°

Il n'en paraît pas être de même en ce qui concerne les dérivés non saturés.

Etage C_3.

$CH_2=CH-CN$	Eb.	78°
$CH_2=CH-CO(OC_2H_5)$		101°—102°

Etage C_4.

$CH_3-CH=CH-CN$	Eb.	118°—119°
$CH_3-CH=CH-CO(OC_2H_5)$		142°—143°
$CH_2=\underset{\vert\atop CH_3}{C}-CN$		90°—92°
$CH_2=\underset{\vert\atop CH_3}{C}-CO(OC_2H_5)$		115°—120°

Les nitriles se prêtent, comme on sait, assez aisément à des transformations variées. J'espère qu'il sera possible d'arriver,

à l'aide du nitrile éthyléno-acétique $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>CH-CN$,

à l'alcool éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>CH-CH_2(OH)$.

Des recherches sont entreprises dans ce but dans mon laboratoire.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la diffusion de la lumière par les solutions,

PAR *M.* W. SPRING.

J'ai montré, dans un travail précédent [1]), qu'il était possible d'enlever, à l'eau distillée, toutes les poussières dont elle se charge au contact de l'air, ou des vases par lesquels elle passe. Il suffit, pour cela, de déterminer, dans son sein, la coagulation d'une solution colloïdale d'un hydrate doué de la propriété de se précipiter en masse amorphe, gélatineuse, et non à l'état grenu. Les hydrates de fer, d'aluminium, de zinc et de cadmium ont fourni des résultats satisfaisants lorsque, bien entendu, on prenait soin d'éviter, d'une façon complète, le contact de l'air ambiant. Les particules solides, invisibles, qui étaient suspendues dans l'eau, se trouvaient alors enrobées, ou collées par le précipité et se déposaient avec lui. Un repos absolu durant quelques jours achevait la clarification.

L'eau préparée de cette façon ne produit plus la diffusion de la lumière, ou, sa réflexon latérale, comme l'eau purifiée par simple distillation; elle se comporte donc

[1]) Ce Recueil t. XVIII page 153; 1899.

à l'égal d'un espace vide dans lequel la trace de la lumière n'est pas non plus visible. On peut la caractériser en disant, pour nous servir d'une expression due à TYNDALL, qu'elle est optiquement vide.

J'ai fait remarquer, dans le même travail, l'importance physique que ce résultat peut avoir. Il prouve que le milieu élastique dans lequel se propage la lumière, l'éther, ne subit pas de condensation inégale autour des molécules de l'eau, comme l'avait cru L. LALLEMAND; son homogénéité reste parfaite dans tout le volume du corps transparent. S'il en était autrement, le milieu serait le siège de réflexions et de réfractions internes dont l'effet serait la diffusion de la lumière; l'eau nous semblerait alors lumineuse et non sombre sur le passage de la lumière.

Cette remarque sur l'homogénéité de l'éther dans un milieu matériel réclamait, comme je l'ai déjà dit, un complément de recherches.

Il y avait lieu de s'assurer si dans les liquides formés de molécules d'espèces différentes, l'homogénéité de l'éther ne subirait pas une certaine altération se manifestant dans des conditions spéciales d'éclairage? Dans l'affirmative, l'éther devrait être regardé comme se condensant inégalement autour des molécules d'espèces différentes.

Un milieu formé de deux ou de plusieurs substances chimiques différentes, n'est rien autre chose qu'une solution. J'ai donc étendu mes observations à des liquides de cet ordre et je me permets de résumer, dans les lignes suivantes, la suite annoncée à mon article précédent.

On a déjà fait usage de la lumière pour l'étude de la constitution de quelques solutions. A. I. A. PRANGE [1]) s'en

[1]) Ce Recueil, T. IX, p. 123, 1890.

est servi pour l'examen de la solution d'argent colloïdal, et peu après, HAROLD PICTON et ERNEST LINDER [1]) l'ont employé, de leur côté, dans l'examen des colloïdes, principalement des solutions de sulfures de métaux. Ils ont constaté qu'un faisceau lumineux intense, concentré par une lentille, devenait visible dans une solution de ce genre. Ils en concluent que les solutions colloïdales sont à assimiler à des milieux troubles, la trace du faisceau devenant visible parce que, comme dans l'expérience bien connue de TYNDALL sur les condensations nuageuses, la lumière se réfléchit sur les particules distinctes suspendues dans l'eau. PICTON et LINDER n'ont toutefois pas examiné spécialement les solutions pures, véritables, c'est-à-dire celles que l'on doit regarder comme dépourvues de particules en suspension; le moyen de préparer un liquide optiquement vide n'était d'ailleurs pas connu à l'époque où ils ont opéré. Néanmoins, les auteurs ont conclu que la diffusion de la lumière pouvait se produire aussi dans les solutions proprement dites lorsque les molécules du corps dissous occupaient un volume assez grand, parce que certaines solutions non colloïdales leur avait rendu visible la trace du faisceau lumineux. Aussi admettent-ils qu'il n'y a pas de démarcation radicale entre les colloïdes et les solutions parfaites. Entre les cas limites bien caractérisés, viendraient s'échelonner des cas intermédiaires et former une suite continue de modifications de transition.

Le travail des savants anglais apporte une contribution précieuse à la solution du problème qui nous occupe, il demande, néanmoins, à être étendu, car il est resté dans le cercle spécial de solutions colloïdales dont il se proposait de pénétrer la structure. Il y a lieu, aussi, de vérifier si véritablement la diffusion a sa cause dans la grandeur des molécules des corps dissous plutôt que dans un défaut de combinaison avec le dissolvant. On verra, pour ce dernier

---

[1]) Chem. Soc., T. XLI, pp. 137 et 148, 1892.

pour: dans ces leurs suivantes: que cette substance qui produit: à diffusion de la lumière dans un liquide donné. ne le produit: pas dans un autre. I. semble donc que la réflexion interne de la lumière dépend moins de la grandeur moléculaire de la substance diffuse que de la nature de la solution.

I. est évident. toutefois que l'on n'a pas en vue. pour le moment. les phénomènes de fluorescence que manifeste de corps. surtout. ces corps carbonés peuvent présenter. Ces phénomènes avoir vraisemblablement leur cause dans la composition. ou la structure. de la molécule chimique. et non dans le fait de la dissolution. puisque beaucoup de substances. liquides ou solides. sont fluorescentes par elles-mêmes.

Il est d'ailleurs très aisé de distinguer la diffusion et la fluorescence. La diffusion. ou réflexion interne de la lumière incidente sur des particules en suspension. est provoquée par un défaut d'homogénéité du liquide: elle a lieu avec tous les rayons lumineux. quelle que soit leur longueur d'onde: il suffit uniquement que l'intensité de la lumière soit assez forte. La fluorescence. au contraire. cesse sitôt qu'on a éliminé de la source lumineuse. les rayons à ondes courtes, par interposition d'un écran absorbant, ou autrement. C'est que la fluorescence est le résultat de la conversion d'ondes lumineuses courtes en plus longues au sein de la matière fluorescente: il est évident qu'une lumière dépourvue d'ondes courtes ne pourra occasionner une conversion de l'espèce.

Les matières qui ont été soumises à l'examen sont de trois catégories: 1°. des sels de métaux alcalins et alcalino-terreux; 2°. des sels de métaux terreux et de métaux lourds; 3°. des colloïdes proprement dits.

Les solutions préparées comme il sera dit plus loin, étaient contenues dans un petit ballon sphérique en verre et rece-

vaient la lumière de l'arc électrique (110 volts en 12 ampères) d'une lampe de Duboscq; un système de lentilles concentrait la lumière en un cône dont le sommet se trouvait au centre du ballon. Dans le cas de l'irradiation, toute la trace du cône lumineux devenait visible dans le liquide.

Solutions de sels de métaux alcalins et alcalino-terreux.

La préparation de solutions optiquement vides des chlorures, bromures, chlorates et nitrates de sodium, potassium, ammonium, calcium et baryum, ne présente aucune difficulté, mais elle demande un certain temps. Il suffit d'ajouter à la solution des sels dans l'eau distillée, quelques gouttes d'une solution colloïdale d'hydroxyde ferrique, ou mieux encore d'hydroxyde de cadmium ou de zinc et de boucher définitivement le ballon [1]). La solution colloïdale se coagule aussitôt au contact du sel; on agite vivement et on laisse déposer. On répète l'agitation un certain nombre de fois, puis on abandonne au repos absolu. L'hydrate gélatineux formé, entraine complètement toutes les matières suspendues primitivement dans les solutions.

Le titre des solutions a varié dans des limites très larges; il a été fait usage, pour chaque espèce de sel, de solutions concentrées et de solutions étendues.

Aucune de ces solutions n'a produit la diffusion de la lumière électrique: la lumière traversait les ballons sans produire de trace visible. On avait donc affaire à des liquides optiquement vides.

---

[1]) Voir mon travail précédent sur la réalisation d'un liquide optiquement vide (Ce Recueil, T. XVIII p. 153).

Solutions de sels de métaux terreux et de métaux lourds.

La clarification des solutions des sels d'aluminium, de chrome, de fer, de manganèse, de zinc, de cobalt, de nickel, de cadmium, de cuivre, de mercure, de plomb, par le procédé précédent n'est plus possible par suite de la réaction chimique des hydrates avec ces sels et de la formation de composés basiques. J'ai dû me borner à comparer la diffusion des solutions filtrées avec celle d'un même volume d'eau distillée ayant subi exactement le même traitement. Il n'y avait aucun inconvénient à opérer de la sorte, car un certain nombre de ces solutions donnaient un résultat très différent de l'eau distillée, comme on va le voir.

Le résultat général peut se résumer en disant que les chlorures, chlorates, sulfates ou nitrates de zinc, cadmium, manganèse, cobalt, nickel, quel que soit leur état de dilution, donnent des solutions qui ne diffèrent pas de l'eau distillée sous le rapport de la diffusion. Il est très probable, sinon certain, que par elles mêmes elles sont optiquement vides. Il en est autrement des sels d'aluminium, de chrome, de fer, de cuivre, de mercure, de plomb, surtout des chlorures des premiers de ces métaux. Leur solution neutre fait apparaître vivement le cône de la lumière électrique pour un degré donné de dilution; elle se comporte, par conséquent, comme un liquide trouble, bien que, dans les conditions normales d'éclairage, elle paraisse parfaitement limpide. Dans le cas du chlorate de plomb, la dilution seule finit déjà, à la vérité, par troubler le liquide d'une manière évidente, mais le cône lumineux se marque bien avant ce moment. Il est à présumer que chez ces sels l'hydrolyse produite par l'eau est assez avancée pour rompre l'homogénéité de la solution: on se trouverait en présence d'un liquide contenant une solution colloïdale d'un hydroxyde à côté du sel normal et de l'acide libre.

Cette supposition se vérifie d'une manière complète par l'expérience. Si l'on fait rétrograder l'hydrolyse en ajoutant à ces solutions une proportion convenable d'acide chlorhydrique, la diffusion diminue jusqu'à disparaître complètement. D'un autre côté, si l'on dissout dans les chlorures de fer, d'aluminium, ou de chrome, un peu d'hydrate de même nom, le cône lumineux se marque d'une manière extraordinaire. Le phénomène est particulièrement instructif avec la solution de chlorure de chrome. Quant ce sel a dissous de l'hydrate de chrome, il est de couleur violacée sous faible épaisseur, tandis que sur une épaisseur plus grande, il est, comme on sait, rouge par transparence; dans la lumière électrique, il montre un cône intense, de couleur verdâtre, ce qui tend bien à prouver que la lumière se réfléchit sur une substance spéciale.

Le sulfate de cuivre permet de faire une observation analogue; elle est toutefois plus délicate. La solution concentrée de sulfate de cuivre montre un faible cône lumineux. A la suite de la dilution, le cône s'accuse davantage, et quand la dilution est devenue telle que la solution ne paraît presque plus bleue, le cône se marque cependant et tranche par sa couleur claire, semblable à l'hydrate de cuivre, sur le liquide moins coloré.

En vue d'étendre ces observations, j'ai traité alors les solutions des chlorures des autres métaux cités (hormis le plomb) par leurs hydrates correspondants, bien que ces chlorures ne passent pas pour donner des composés basiques solubles, et j'ai examiné les liquides à la lumière. Le résultat est resté incertain, probablement nul, pour les chlorures de cuivre, de nickel, cobalt, mais les chlorures de zinc, de cadmium, de mercure ont montré alors un cône lumineux intense. L'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique faisait disparaître le cône.

Il est donc démontré que des solutions limpides dans les conditions ordinaires d'éclairage, apparaissent troubles dans un éclairage linéaire, intense, par suite de la modifi-

cation physique et chimique de la solution. Ce fait peut servir à découvrir des solutions imparfaites là où on ne les soupçonnait pas. Ainsi, on sait que le chlorure ferrique donne avec l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, une solution parfaite, de couleur jaune clair. Si on ajoute de l'eau, la solution brunit malgré la dilution, car elle devient colloïdale, comme on vient de le dire; mais si, au lieu d'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique, la solution brunit également, et alors elle irradie aussi la lumière. La solution du chlorure ferrique dans l'acide chlorhydrique pur n'est donc pas parfaite [1]; elle se comporte comme une solution colloïdale.

Solutions colloïdales proprement dites.

On l'a rappelé plus haut, Picton et Linder ont déjà examiné un certain nombre de solutions colloïdales dans un éclairage linéaire puissant, savoir: les sulfures d'arsénic et d'antimoine, les hydrates d'aluminium, de chrome, de fer, les acides silicique et molybdique, les solutions de cellulose, d'amidon, de rouge Congo, d'hémoglobine et de rouge Magdala. Ils ont observé que chacune de ces matières donnait un cône lumineux prononcé pendant l'éclairage linéaire.

J'ai examiné, de mon côté, des solutions étendues, bien limpides, de substances dont le caractère colloïdal ne fait pas de doute, savoir: des solutions aqueuses de gélatine, de gomme arabique, de dextrine; des solutions de diverses résines, ou laques, dans l'alcool (colophane, baume de Canada, mastic, gomme laque); des solutions de savon, de soude, reposées depuis plus de deux ans, et des solu-

---

[1]) Ceci est à rapprocher du fait de l'insolubilité de $AlCl_3$ dans l'acide chlorhydrique saturé à froid.

tions étendues de silicates alcalins [1]); en outre des solutions de bleu de WILLIAMSON, de bleu de Prusse, de bleu de phényle (bleu BBS). Toutes ces solutions ont donné un cône de lumière intense, généralement blanc. Le bleu de WILLIAMSON donne cependant un cône bleuâtre, quand sa solution est concentrée, et qui devient d'un très beau violet à la suite de la dilution. On n'a toutefois pas affaire à un phénomène de fluorescence, car le cône persiste quand la lumière traverse un milieu jaune, de manière à perdre ses ondes les plus réfrangibles; seulement la couleur du cône devient alors verdâtre.

Les observations de PICTON et de LINDER se confirment donc. Cependant, il s'agit de s'assurer, autant que possible, si la diffusion de la lumière a pour cause l'imperfection des solutions, ou si elle est plutôt une conséquence de la grandeur des molécules des corps solubles. Or, il existe des substances qui se comportent comme des colloïdes vis-à-vis d'un dissolvant donné et comme des corps solubles vis-à-vis d'un autre; il est donc intéressant de vérifier si la diffusion de la lumière se modifie avec la nature du dissolvant. Dans l'affirmative on peut être porté à regarder l'état colloïdal comme la cause principale de la diffusion; la conclusion serait certaine s'il était prouvé que la grandeur des molécules est véritablement la même dans les deux dissolvants. C'est pour prévenir autant que possible une objection de ce côté qu'il a été fait usage d'abord des substances suivantes.

La fuchsine est soluble dans l'eau et dans l'alcool, bien qu'à des degrés inégaux. On peut faire deux solutions ayant la même intensité de couleur, quoique la solution

---

[1]) Les savons sont dissociés, par l'eau, en base et en solution (colloïdale) d'acides gras; voir: Zeitschr. für phys. Chimie, T. XXVII, p. 552, 1899. Quant aux silicates alcalins, on sait depuis longtemps par les travaux de KOHLRAUSCH, qu'ils sont complètement dissociés sitôt que la proportion de l'eau dépasse environ 150 fois celle du silicate.

alcoolique soit toujours de nuance un peu plus pourpre. La différence est cependant si faible qu'il ne paraît guère possible d'en attribuer la cause à une inégalité dans la grandeur des molécules de fuchsine dans les deux liquides. Eh bien! la solution aqueuse provoque une diffusion intense de la lumière, tandis que la solution alcoolique ne produit pas un cône lumineux plus fort que l'alcool lui-même.

La vésuvine (brun de phényle) se dissout aussi dans l'eau et dans l'alcool; les deux solutions ont la même nuance quand elles sont également diluées.

Ici encore, la solution aqueuse provoque une diffusion prononcée, tandis que l'autre se comporte, dans la lumière, comme l'alcool lui-même.

L'effet est évident quand la dilution est poussée assez loin; des solutions plus concentrées sont trop opaques pour permettre de saisir, avec facilité, une différence. L'état colloïdal de la solution aqueuse de vésuvine est démontré, d'ailleurs, parce que la matière est précipitée de sa solution, comme tous les colloïdes, par addition d'un sel.

Le tannin est soluble dans l'eau et dans l'acide acétique. D'après Paterno [1]), la solution aqueuse serait colloïdale, car son point de congélation n'est pas abaissé dans la mesure voulue par la loi de Raoult pour une solution véritable.

La solution acétique, au contraire, présente un abaissement normal du point de congélation tel qu'on peut le calculer en partant de la formule $C_{14}H_{12}O_{10}$. Les propriétés colloïdes des corps ne se révèlent donc pas dans tous leurs dissolvants. L'examen des solutions dans la lumière linéaire conduit à la même conclusion.

La solution de tannin dans l'eau, déjà faiblement trouble, quoiqu'on fasse, à la lumière du jour, provoque la formation d'un cône lumineux intense dans la lumière électrique. La solution acétique, d'autre part, d'aspect déjà plus

---

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie, IV, p. 457.

limpide par elle même, donne néanmoins lieu à un cône lumineux, mais celui-ci est bien moins opaque que le précédent.

On est très probablement en présence, ici, d'un double phénomène d'illumination. En effet, le cône lumineux un peu bleuâtre, produit par la solution acétique, s'éteignait en grande partie à la suite de l'interposition d'un écran jaune; la solution était donc douée de fluorescence. Quoiqu'il en soit de cette complication, la transparence plus grande de la solution acétique ne m'a pas paru douteuse.

J'ai essayé, enfin, si le savon de soude, qui n'est qu'imparfaitement soluble dans l'eau (voir plus haut), ne donnerait pas une solution sans diffusion avec un mélange d'alcool et d'éther? On sait, en effet, que les acides gras supérieurs, insolubles dans l'eau, se dissolvent bien dans l'alcool et l'éther. Le résultat de l'examen est aussi d'apparence indécise parce que les solutions alcooliques éthérées de savon, bien limpides d'ailleurs, ont présenté une forte et belle fluorescence bleue dans la lumière électrique. A l'aide d'un écran jaune on la supprimait entièrement et l'on ne voyait plus que le cône dû à la réflexion particulaire de la lumière, cône qui n'a pas paru plus marqué que celui donné par le dissolvant seul.

Conclusions.

Il résulte des faits précédents que les solutions qui, à la lumière du jour, ne se distinguent pas les unes des autres sous le rapport de la limpidité, forment néanmoins deux classes qui se marquent nettement dans une lumière linéaire intense. La première classe comprend les solutions optiquement vides quand elles sont dans leur état normal, et la seconde, les solutions incomplètement transparentes.

Les premières représentent nécessairement un milieu trans-

parent parfaitement homogène. Cette condition physique est sans doute subordonnée à une homogénéité chimique moléculaire également parfaite. S'il en est ainsi, on doit regarder ces solutions comme une interabsorption du corps soluble et du dissolvant, et non comme un mélange intime de substances ayant conservé, jusqu'à un certain point, leur caractère propre. L'éther lumineux devra posséder, à la vérité, une densité plus grande dans les solutions parfaites que dans le vide, mais on ne peut admettre qu'il se condense inégalement dans le corps même de la solution, sinon tous les points de la solution ne seraient pas doués du même potentiel.

On remarquera que les solutions optiquement vides sont des électrolytes, sans que cependant la réciproque soit vraie: beaucoup d'électrolytes manquent de transparence parfaite. D'une manière générale, aussi, les solutions non électrolytes ne sont pas optiquement vides.

On admet aujourd'hui que les électrolytes sont constitués d'une façon particulière: le dissolvant opérerait déjà la division de la molécule chimique en fragments (ions), portant chacun une charge d'électricité, et le courant électrique n'effectuerait que l'orientation et la décharge des ions, de manière à permettre à la matière de prendre l'état neutre sous lequel nous la connaissons.

Si l'on accepte cette hypothèse, on devra regarder la présence des *ions libres* dans le dissolvant, comme ne déterminant pas une condensation inégale de l'éther au point d'altérer la transparence du liquide. En réalité, les forces électrostatiques elles-mêmes produiront une distribution homogène des ions dans le liquide, de sorte que l'ionisation exercera, tout au plus, une influence sur l'indice de réfraction de la lumière, mais non sur la transparence proprement dite.

Les solutions de la seconde classe se comportent, le plus souvent, d'une manière différente. On observera que si elles dérivent d'un sel formant un électrolyte par sa dissolution

dans l'eau, celui-ci a toujours pour base un métal dont l'oxyde (ou l'hydrate) est insoluble dans l'eau, par exemple, le sulfate de cuivre, ou le sulfate d'aluminium. Ensuite, la diffusion de la lumière, ou le défaut de transparence, n'apparaît qu'après une dilution suffisante de la solution. Or, on sait que les sels des métaux lourds subissent de la part du dissolvant, avec plus ou moins de facilité, selon l'espèce, une dissociation hydrolytique qui a pour effet de mettre en liberté une partie de la base sous forme d'hydrate, l'eau se substituant par sa masse à l'action chimique de l'acide devenu nécessairement libre par la même circonstance. On peut donc dire ici que la dissociation hydrolytique, contrairement à la dissociation électrolytique, se révèle dans la lumière linéaire; l'hydrate du métal, bien que tenu encore en solution, a néanmoins repris suffisamment d'individualité pour que l'homogénéité de la solution soit rompue et pour que la lumière incidente subisse une réflexion latérale particulaire.

Quand les solutions de la seconde classe sont vraiment non électrolytes, c'est-à-dire, colloïdales, elles produisent la diffusion de la lumière, quel que soit l'état de la concentration. Elles ne sont donc jamais des milieux complètement homogènes. Les essais qui ont été faits pour connaître la grandeur moléculaire des colloïdes, ont fait voir que ceux-ci sont toujours des complexes moléculaires plus ou moins grands qui ne sont pas en combinaison intime avec le dissolvant. Le faible abaissement du point de congélation d'une solution colloïdale, ou, fait du même ordre, la faible élévation du point d'ébullition, en fournissent une preuve suffisante. La lumière peut donc se réfléchir sur ces molécules, comme sur des particules en suspension et produire un éclairage latéral du liquide. On conçoit, d'autre part, que des corps dont la molécule est compliquée plutôt par le nombre des atomes intégrants que par l'association de molécules relativement simples par elles-mêmes, pourront se comporter comme des matières colloïdales vis-à-

vis de la lumière. C'est sans doute à cette circonstance qu'il faut attribuer l'illumination de la plupart des corps organiques. Néanmoins, la cause de cette illumination résidant dans une complication atomique plutôt que moléculaire, il pourra se manifester des phénomènes particuliers; les phénomènes de fluorescence qui s'observent, ainsi que je m'en suis assuré, avec nombre de substances organiques liquides, même en dehors de toute solution.

Liège, Mars 1899.

Institut de chimie générale.

Sur l'alternance de volatilité dans la série des chlorures acides normaux $C_nH_{2n+1}-COCl$ [1],

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Je me suis occupé, il y a longtemps déjà, en 1885 [2], soit pour la préciser, soit pour la signaler, de l'alternance de propriétés que l'on constate, en ce qui concerne la fusibilité, la solubilité et l'aspect extérieur,

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n° 2, pp. 63—72, 1899.

[2]) Voir „Comptes rendus de l'Académie des sciences de France:

1°. Sur la solubilité dans la série oxalique, T. XCIX, p. 1157 (1885);

2°. Sur la fusibilité dans la série oxalique, T. C. p. 60 (1885);

3°. Sur les amides du groupe oxalo-adipique, T. C, p. 943 (1885).

J'avais déjà communiqué ces résultats, en ce qui concerne les acides, à la Section de chimie du Congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences à Blois, en 1884. (Voir le Compte rendu de ce Congrès, p. 166).

Je ne crois pas inutile de rappeler que c'est dans une courte note insérée au Bulletin de la Société chimique de Berlin, T. X, p. 1286 (année 1877), sous le titre: Ueber Regelmässigkeiten im Schmelzpunkt homologer Verbindingen, que M. Adolf Baeyer a le premier, signalé ce fait que „dans les acides de la série oxalique, les termes qui renferment un nombre pair d'atomes de carbone ont un point de fusion plus élevé que ceux qui en renferment un nombre d'atomes impair". Dans cette note sommaire, il est également question des acides gras $C_nH_{2n}O_2$.

entre les divers termes homologues de certaines catégories de composés du groupe oxalique $\geqslant C-(CH_2)_n-C\leqslant$, acides, amides, etc., suivant qu'ils renferment dans leur molécule le carbone en nombre pair ou impair d'atomes.

Je ne pense pas que jusqu'ici on ait constaté une alternance quelconque en ce qui concerne la volatilité dans une série de composés homologues. C'est un fait de cette nature, bien étrange assurément, que je viens faire connaître aujourd'hui.

Il s'agit de la série des chlorures acides normaux $CH_3-(CH_2)_n-COCl$ depuis le terme C_2 [1]) jusqu'au terme C_9 inclus.

Si l'on range ces composés en deux séries, l'une renfermant les termes à nombre pair, l'autre à nombre impair d'atomes de carbone:

Série paire.				*Série impaire.*			
Étage.		Point d'ébullition.	Différence.	Étage.		Point d'ébullition.	Différence.
C_2	CH_3-COCl	51°—52°	48° à 50°	C_3	C_2H_5-COCl	78°—80°	47° à 50°
C_4	C_3H_7-COCl	100°—101°	44° à 46°	C_5	C_4H_9-COCl	127°—128°	46° à 48°
C_6	$C_5H_{11}-COCl$	145°—146°	48° à 50°	C_7	$C_6H_{13}-COCl$	174°—175°	45° à 46°
C_8	$C_7H_{15}-COCl$	194°—195°		C_9	$C_8H_{17}-COCl$	220°	

on constate, entre deux termes voisins dans chaque série, une différence de volatilité sensiblement de même ordre environ 48° pour chaque système $(-CH_2)_2$.

Ce qu'il importe de remarquer, c'est que cette différence ne se partage pas, entre deux termes voisins dans la série entière, en deux parties égales. L'addition d'un chaînon $-CH_2$ détermine, à la vérité, dans tous les cas une élévation dans le point d'ébullition, mais celle-ci diffère de valeur suivant que l'on passe d'un terme pair à un terme impair et vice versa.

---

[1]) Le chlorure de formyle $H-COCl$ est encore inconnu. A cause de sa nature spéciale, il est à prévoir qu'il ferait bande à part, quant à sa volatilité, dans le groupe des chlorures des acides gras normaux. On s'occupe dans mon laboratoire de mettre au jour ce composé important.

On a ainsi la série totale que voici:

Étage.		Point d'ébullition.	Différence.
C_2	$CH_3 - COCl$	51°—52°	26° à 29°
C_3	$CH_3 - CH_2 - COCl$	78°—80°	20° à 23°
C_4	$CH_3 - (CH_2)_2 - COCl$	100°—101°	26° à 28°
C_5	$CH_3 - (CH_2)_3 - COCl$	127°—128°	17° à 19°
C_6	$CH_3 - (CH_2)_4 - COCl$	145°—146°	28° à 30°
C_7	$CH_3 - (CH_2)_5 - COCl$	174°—175°	19° à 21°
C_8	$CH_3 - (CH_2)_6 - COCl$	194°—195°	26°
C_9	$CH_3 - (CH_2)_7 - COCl$		

Il ressort de là que la différence entre un terme pair le terme impair immédiatement suivant est plus considérable qu'entre celui-ci et le terme pair immédiatement supérieur dans l'échelle de carburation: dans le premier, cette différence est d'environ 28°, et dans le second, 20° environ [1]).

Le caractère propre à l'élévation progressive du point d'ébullition des les chlorures acides apparait d'une manière plus frappante encore l'on tient compte de ce qu'elle est dans la série des chlorures alcools normaux correspondants $CH_3 - (CH_2)_n - CH_2Cl$.

Étage.		Point d'ébullition.	Différence.
C_2	$CH_3 - CH_2Cl$	12°	34°
C_3	$CH_3 - CH_2 - CH_2Cl$	46°	32°
C_4	$CH_3 - (CH_2)_2 - CH_2Cl$	78°	28°
C_5	$CH_3 - (CH_2)_3 - CH_2Cl$	106°	27°
C_6	$CH_3 - (CH_2)_4 - CH_2Cl$	133°	26°
C_7	$CH_3 - (CH_2)_5 - CH_2Cl$	159°	21°
C_8	$CH_3 - (CH_2)_6 - CH_2Cl$	180°	16°
C_9	$CH_3 - (CH_2)_7 - CH_2Cl$	196°	

On voit ici les différences dans les points d'ébullition diminuer d'importance, au fur et à mesure que l'on s'élève plus haut dans l'échelle de carburation. Dans ces conditions, cette variation est régulière.

A mon sens, ce qu'il y a d'important à constater, c'est moins le quantum exact de ces différences que la nature de celles-ci, dont l'alternance se reproduit avec une évidente régularité.

Quant à ce quantum différentiel, pour en déterminer la valeur précise à chaque intervalle de la série, il aurait fallu déterminer le point d'ébullition de ces divers chlorures dans les mêmes conditions physiques et dans un état de pureté absolue. Je n'ai pas été à même de faire ces diverses constatations expérimentales [1]).

L'existence de cette variation alternante trouve une confirmation intéressante dans la série des chlorures des acides iso renfermant le systeme tricarboné terminal $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-$. On en compte trois aujourd'hui qui heureusement se suivent dans l'échelle de carburation, à savoir [2]):

---

[1]) Je tiens à faire remarquer qu'un seul de ces points d'ébullition a été determiné dans mon laboratoire: celui du chlorure de capryle $CH_3-(CH_2)_6-COCl$. Le point d'ébullition du chlorure de pélargonyle $CH_3-(CH_2)_7-COCl$ remonte à 1850; il a été déterminé par M. Cahours [1]).

Les points d'ébullition du chlorure de valéryle normal $CH_3-(CH_2)_3-COCl$, de capronyle $CH_3-(CH_2)_4-COCl$ et d'oenanthyle $CH_3-(CH_2)_5-COCl$ ont été déterminés par M. P. Freundler, en 1895 [2]).

Les autres points d'ébullition des composés en C_2, C_3 et C_4 ont été déterminés par MM. Brühl [3]), Thorpe [4]), Linnemann [5]) et Sestini [6]).

[2]) Le point d'ébullition du chlorure d'isobutyryle en C_4 a été déterminé par M. Markownikoff [7]), plus tard par M. Brühl [8]), ainsi que celui du chlorure d'isovaléryle en C_5; celui du chlorure d'isocaproyle en C_6 a été déterminé par M. Freundler [9]).

[1]) The Quarterly Journal of the Chemical Society, T. III, p. 240 (année 1850).

[2]) Bulletin de la Société chimique de Paris, T. XIII, p. 833 (année 1895).

[3]) C_2 et C_3, Liebig's Annalen, etc., T. CCIII, p. 14 (1880).

[4]) C_4, Journal of the Chemical Society, T. XXXVII, p. 188.

[5]) Liebig's Annalen, etc, T. CLXI, p. 179 (1872).

[6]) Bulletin de la Société chimique de Paris, T. XI, p. 470 (1869).

[7]) Zeitschrift für Chemie, année 1866, p. 501.

[8]) Loc. cit., pp. 20 et 24.

[9]) Loc. cit., p. 833.

		Différence.		Différence.
	$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH-COCl$		Éb. 92°	
		21°—22°		
C_5	$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH-CH_2-COCl$		113°—114°	49°—50°
		27°—29°		
C_6	$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH-(CH_2)_2-COCl$		141°—142°	

On remarquera qu'il existe dans cette triade des différences sensiblement de même ordre que celles que l'on constate dans la série des dérivés normaux; seulement ces différences sont renversées. C'est entre le terme impair C_5 et le terme supérieur pair C_6 qu'existe la différence maximum, 28° environ, tandis qu'entre le terme pair C_4 et le terme impair supérieur C_5 existe la différence minimum, 22°. Il suit de là que dans ces chlorures iso, ce qu'il y a à considérer surtout, c'est la chaîne carbonée la plus longue $CH_3-CH-(CH_2)_n-COCl$; le groupement $-CH_3$ accroché au chaînon $-CH_2-$ ne fait qu'élever le point d'ébullition du composé normal correspondant:

C_3	CH_3-CH_2-COCl	Eb. 78°—80°	12° à 14°
C_4	$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-COCl$	92°	
C_4	$CH_3-CH_2-CH_2-COCl$	100°—101°	12° à 14°
C_5	$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-CH_2-COCl$	113°—114°	
C_5	$CH_3-CH_2-(CH_2)_2-COCl$	127°—128°	13° à 15°
C_6	$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-(CH_2)_2-COCl$	141°—142°	

On voit que la concordance est parfaite.

Appendice.

Je dois revenir sur quelques-uns de ces composés d'une manière spéciale.

Chlorure de capryle $C_7H_{15}-COCl$.

Ce composé a été préparé pour la première fois par MM. Krafft et König en 1890 [1]).

La description qu'en donnent ces auteurs est des plus sommaires; ils en indiquent le point d'ébullition, 83° sous la pression de 15 millimètres.

J'ai dû le faire préparer afin d'en fixer le point d'ébullition sous la pression ordinaire.

On l'a obtenu en faisant agir le trichlorure de phosphore sur l'acide caprylique [2]) dans la proportion de deux molécules de chlorure pour trois d'acide.

Les deux corps se mélangent en se dissolvant mutuellement, mais la réaction ne s'établit pas à froid. Il faut chauffer au bain d'eau pendant quelque temps. Il se dégage paisiblement de l'acide HCl.

$$3\,[C_7H_{15}-CO(OH)] + 2\,PCl_3 = 3\,(C_7H_{15}-COCl) + P_2O_3 + 3\,HCl$$

Le chlorure acide forme une couche liquide au-dessus de l'acide phosphoreux formé; on la décante et on la soumet à une ou deux rectifications.

Le chlorure de capryle $CH_3-(CH_2)_6-COCl$ constitue un liquide incolore, mobile, d'une odeur très forte, désagréable.

Sa densité à 8° est égale à 0.975. Il bout sous la pression de 756 millimètres à 194° — 195°.

---

[1]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin. T. XXIII, p. 2384.

[2]) Cet acide caprylique m'a été fourni par la maison Kahlbaum.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5.83.

Substance.	0.0302 gr.
Pression barométrique	755 m. m.
Mercure soulevé	672 m. m.
Tension de la vapeur	83 m. m.
Volume de la vapeur	60.5 c. c.
Température	185°

La densité calculée est 5.74. Ce corps présente les propriétés ordinaires de cette classe de composés.

Son analyse a fourni les résultats suivants:

	Substance.	Ag Cl.	Cl %.	Calculé.
I. . .	0.2712 gr.	0.2428 gr.	22.15	21.85
II. . .	0.1218 „	0.1041 „	21.25	

Chlorure de pélargonyle $C_8H_{17}-COCl$.

Ce corps est ancien; il remonte à 1850. On le trouve signalé dans une lettre de M. Cahours à M. Hoffmann [1]).

M. Cahours l'a obtenu en faisant agir le pentachlorure de phosphore sur l'acide pélargonique, produit de l'oxydation de l'huile essentielle de rue par l'acide nitrique.

La description qu'il en donne est des plus sommaires, toutefois, il en fixe le point d'ébullition à 220°.

Il m'a paru utile de revenir sur ce composé afin d'en mieux connaître les propriétés et surtout d'en contrôler le point d'ébullition.

Il a été préparé par l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide pélargonique [2]), suivant les proportions précédemment indiquées. La réaction ne s'établit pas à froid. Il faut chauffer au bain d'eau. Même dans ces conditions, la

---

[1]) The Quarterly Journal of the Chemical Society, T. III, p. 240 (année 1850).

[2]) Cet acide pélargonique m'a été fourni par la maison Kahlbaum, dans un grand état de pureté. Il provenait de l'action de la potasse caustique sur l'acide undécylénique selon la méthode de Krafft. Bulletin de la Société chimique de Berlin, t. XV, p. 1691).

réaction est lente et paisible. Le chlorure forme au-dessus d'une masse poisseuse d'acide phosphoreux une couche liquide. Celle-ci est soumise seule à la distillation qui l'amène, après une ou deux rectifications au plus, à l'état de pureté.

Le chlorure de pélargonyle présente les propriétés ordinaires de cette classe de corps. C'est un liquide incolore, mobile, d'une forte odeur sui generis. Sa densité à 8° est égale à 0.998, sensiblement celle de l'eau.

Il bout, sans décomposition, sous la pression de 7.49 millimètres à 220°, comme l'a indiqué M. Cahours.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6.07.

Substance.	0.0273 gr.
Pression barométrique	752 m. m.
Mercure soulevé	677 m. m.
Tension de la vapeur	75 m. m.
Volume de la vapeur	58.5 c. c.
Température.	185°

La densité calculée est 6.03.

L'analyse de ce composé a fourni les résultats suivants:

	Substance.	Ag Cl.	Cl °/₀.	Calculé.
I. . .	0.1051 gr.	0.0855 gr.	20.15	20.11
II. . .	0.2141 „	0.1735 „	29.04	

Je tiens à dire en terminant que je dois ces constatations expérimentales à mon habile et zélé préparateur, M. Auguste De Wael.

Sur les dérivés du nitro-éthanol $(HO)CH_2 - CH_2(NO_2)$ [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

J'ai fait connaître, il y a quelque temps [2]), le nitro-éthanol bi-primaire $(HO)CH_2 - CH_2(NO_2)$, produit de l'action de la mono-iodhydrine éthylénique $(HO)CH_2 - CH_2I$ sur le nitrite d'argent $AgNO_2$.

Le nitro-éthanol est le premier et le plus simple des alcools nitrés, et peut être regardé comme le type de cette classe de composés à fonctions multiples.

A ce titre, il est intéressant d'en connaître les dérivés.

Ceux-ci peuvent être répartis en deux groupes:

a. Ceux qui se rattachent au caractère alcool et qui servent à le démontrer, par le composant $H_2\underset{|}{C} - OH$;

b. Ceux qui se rattachent au caractère composé nitré, par le fragment $H_2\underset{|}{C} - NO_2$.

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), N. 3, pp. 162—174, 1899.

[2]) Voir mon travail: „Sur divers composés nitrés aliphatiques". (Bull. de l'acad. roy. de Belgique, T. XXXIV, 3e série, p. 548, 1897.

A. — *Caractère alcool. Composant* H_2C-OH.

Chlorure d'éthyle mononitré α $ClCH_2-CH_2(NO_2)$.

J'ai déjà fait connaître ce produit, obtenu par l'action du chloro-iodure d'éthylène $ClCH_2-CH_2I$ sur le nitrite d'argent $AgNO_2$ [1]).

J'ai tenu à le préparer par la méthode directe, à l'aide de l'alcool nitro-éthylique lui-même.

Divers corps permettent de remplacer dans les alcools l'hydroxyle —OH par Cl, à savoir l'acide chlorhydrique lui-même et les chlorures du phosphore.

Le pentachlorure de phosphore réagit vivement sur le nitro-éthanol. On emploie ces corps en quantités équimoléculaires.

On laisse tomber goutte à goutte l'alcool sur le PCl_5, placé dans un ballon que l'on refroidit. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et le produit reste blanc. Après la destruction par l'eau du $POCl_3$, on extrait l'éthane chloronitré $ClCH_2-CH_2(NO_2)$ par l'éther.

Deux rectifications suffisent pour l'obtenir à l'état de pureté.

L'éthane chloro-nitré bi-primaire ainsi obtenu est identique à celui qui résulte de l'action du chloro-iodure d'éthylène sur le nitrite d'argent. C'est un liquide incolore, d'une odeur et d'une saveur très piquantes, d'une densité à 7° égale à 1.405 et bouillant à 173°—174° sous la pression de 756 millimètres.

Il présente la même inaptitude à la condensation avec le méthanal que son dérivé méthylique, le propane nitro-chloré 1. 2 $CH_3-CHCl-CH_2NO_2$. Le fait est d'autant plus remarquable que les dérivés halo-nitrés renfermant le corps halogène et le radical NO_2 fixés sur le même atome de carbone, tels que $H_2C-Br(NO_2)$, $CH_3-CH-Cl(NO_2)$

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, T. XXXIV, p. 561; 1897.

et $H_3C - CHBr(NO_2)$, se condensent plus aisément avec cette aldéhyde.

J'ai essayé infructueusement l'action de l'acide HCl sur le nitro-éthanol pour obtenir l'éthane chloro-nitré $ClCH_2 - CH_2(NO_2)$.

Le nitro-éthanol dissout l'acide chlorhydrique, mais sans en être attaqué à froid. Une telle solution, faite dans un mélange réfrigérant, a été chauffée au bain d'eau tiède, en tube scellé, pendant plusieurs heures. Il s'y est déposé des cristaux qui ont été reconnus être du chlorhydrate d'hydroxylamine. La formation de ce corps suppose celle d'une molécule d'eau; celle-ci doit provenir de la réaction de l'acide HCl sur le côté alcool $H_2C - OH$. En même temps le chaînon $-CH_2(NO_2)$ s'est transformé en chaînon carboxyle $OC - OH$. L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'éthanol nitré a donc pour aboutissant final la production de chlorhydrate d'hydroxylamine $(HO)H_2N - HCl$ et d'acide acétique monochloré $ClCH_2 - CO(OH)$ [1]).

Acétate d'éthyle mononitré
$(NO_2)CH_2 - CH_2(C_2H_3O_2)$.

Ce produit résulte de l'action de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle sur l'alcool nitro-éthylique.

On a mélangé 9 grammes d'alcool avec 10 grammes d'anhydride. Les deux liquides se dissolvent l'un dans l'autre. L'action commence à froid et se continue lentement. On l'active et on la termine en chauffant pendant quelque temps dans l'eau tiède.

---

[1]) Dans les mêmes conditions, le propane chloro-nitré bi-primaire $ClCH_2 - CH_2 - CH_2(NO_2)$ fournit de l'hydroxylamine à l'état de chlorhydrate cristallisé et de l'acide γ-chloro-propionique $ClCH_2 - CH_2 - CO(OH)$, fus. 42°—43°.

On distille sous pression raréfiée. Le produit, après expulsion de l'acide acétique, passe à 118°—119°, sous la pression de 30 à 35 millimètres.

Son analyse a fourni les chiffres suivants:

	Substance.	Azote p. 100 Trouvé.	Azote p. 100 Calculé.
I. . .	0.1572 gr.	10.47	10.52
II. . .	0.1926 „	10.36	

L'acétate d'éthyle mononitré constitue un liquide incolore, d'une odeur fraîche, d'une saveur piquante au plus haut point; il est insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle.

A 11°, sa densité est égale à 1.2132 [1]).

Il bout, comme l'alcool nitro-éthylique lui-même, à 118°—119°, sous la pression de 30 à 35 millimètres.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4.46.

Substance.	0.0352 gr.
Pression barométrique	796 m. m.
Mercure soulevé	650 m. m.
Tension de la vapeur	119 m. m.
Volume de la vapeur	66 c. c.
Température.	185°

La densité calculée est 4.59.

Le chlorure d'acétyle réagit aussi vivement et dès la température ordinaire sur le nitro-éthanol. L'acide chlorhydrique se dégage et n'attaque pas le composant nitré H_2C-NO_2, à froid du moins. L'insolubilité de l'acétate d'éthyle mononitré $(NO_2)CN_2-CH_2(C_2H_3O_2)$, produit dans ces conditions, permet de le retirer aisément.

---

[1]) Il est plus léger que l'alcool nitro-éthylique. Des rapports inverses se constatent entre l'alcool et son éther acétique.

Oxyde d'éthyle mononitré
$(NO_2)H_2C-CH_2(OC_2H_5)$.

On l'appellerait aussi bien l'éther nitro-éthylique.

Ce corps résulte de l'action de l'éther éthylique mono-iodé primaire $ICH_2-CH_2(OC_2H_5)$ sur le nitrite d'argent, comme tel. On chauffe au bain d'eau dans un appareil à reflux et on rectifie plusieurs fois le produit sur du nitrite d'argent, afin de faire disparaître totalement l'iode.

L'analyse de ce produit a fourni les chiffres suivants:

	Substance.	Azote p. 100 Trouvé.	Azote p. 100 Calculé.
I. . .	0.1656 gr.	11.47	11.77
II. . .	0.1278 „	11.33	

L'oxyde d'éthyle mononitré constitue un liquide incolore, mobile, d'une odeur piquante, d'une saveur amère et piquante, insoluble et plus dense que l'eau.

Sa densité à 16° est égale à 1.148.

Il bout sous la pression de 760 millimètres à 178°.

C'est le point d'ébullition que lui assigne l'analogie:

a) $\begin{array}{l} CH_2-Cl \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$ Eb. 130° $\begin{array}{l} CH_2(OC_2H_5) \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$ Eb. 134°

Différence: 4°.

$\begin{array}{l} CH_2-Cl \\ | \\ CH_2-NO_2 \end{array}$ 173°—174°. $\begin{array}{l} CH(OC_2H_5) \\ | \\ CH_2-NO_2 \end{array}$ 178°

Différence: 4°.

b) $\begin{array}{l} CH_2-Cl \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$ Eb. 130° $\begin{array}{l} CH_2-Cl \\ | \\ CH_2-NO_2 \end{array}$ Eb. 174°

Différence: 44°.

$$\begin{array}{l} CH_2 - OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 - OH \end{array} \quad 134^\circ \qquad \begin{array}{l} CH_2 - OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 - NO_2 \end{array} \quad 178^\circ$$

Différence : 44°.

Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de HOFFMANN, a été trouvée égale à 3.97.

Substance	0.0324 gr.
Pression barométrique	749 m. m.
Mercure soulevé	687 m. m.
Tension de la vapeur	62 m. m.
Volume de la vapeur	144.8 c. c.
Température	130°

La densité calculée est 4.11.

En sa qualité d'alcool primaire, le nitro-éthanol $(NO_2)CH - CH_2(HO)$ doit pouvoir fournir, sous l'action des agents oxydants, les deux dérivés caractéristiques, aldéhyde $\begin{array}{l} HC - O \\ | \\ CH_2 \end{array}$ et acide $\begin{array}{l} OC - OH \\ | \\ CHO \end{array}$, l'aldéhyde nitro-acétique $(NO_2)CH_2 - CHO$ et l'acide nitro-acétique $(NO_2)CH_2 - CO(OH)$.

Je ne dois pas insister sur l'intérêt que présentent ces deux composés. Aussi, c'est avec un grand regret que je constate l'insuccès des essais tentés pour les obtenir, à l'aide du mélange chromique.

La substitution du radical NO_2 à H détermine une notable élévation dans le point d'ébullition. On remarquera toute la différence qu'il y a, sous ce rapport, entre les divers composés en C_2 suivant la nature du radical X renfermé dans le chaînon H_2CX, voisin de $\begin{array}{l} H_2C - NO_2 \\ | \end{array}$.

$$\begin{array}{l} H_2C - H \\ | \\ H_3C \end{array} \quad \text{Eb. } -104^\circ \qquad \begin{array}{l} H_2C - H \\ | \\ H_2C - NO_2. \end{array} \quad \text{Eb. } 113^\circ$$

Différence : 217°.

$$\begin{array}{l} H_2C - Cl \\ | \\ H_2C \end{array} \quad 12^\circ \qquad \begin{array}{l} H_2C - Cl \\ | \\ H_2C - NO_2 \end{array} \quad 174^\circ$$

Différence : 162°.

UNIVERSITY

$H_2C-OC_2H_5$	35°	$H_2C-OC_2H_5$	178°
$\vert$		$\vert$	
H_3C		H_2C-NO_2	

Différence: 143°.

H_2C-OH	78°	H_2C-OH	194°
$\vert$		$\vert$	
H_3C		H_2C-NO_2	

Différence: 116°.

B. — *Caractère nitré. Composant* H_2C-

Nitro-éthanol et méthanal $H_2C=O$.

La capacité de condensation aldéhydique du nitro-éthanol doit être égale à deux, du chef du composant bihydrogéné H_2C-NO_2, selon la règle que j'ai formulée et qui a reçu à diverses reprises de si intéressantes confirmations.

Je me suis efforcé de mettre le fait en lumière à l'aide du méthanal $H_2C=O$, dont l'aptitude réactionnelle est au maximum parmi les aldéhydes.

Les dérivés du méthanal sont d'ailleurs ceux qui me paraissent devoir offrir le plus d'intérêt

Le nitro-éthanol devrait pouvoir se condenser de deux manières avec le méthanal:

a. D'une manière incomplète, avec une seule molécule de méthanal, pour former le glycol triméthylénique mononitré

$$\begin{array}{c} H_2C(NO_2) \\ \vert \\ H_2C-OH \end{array} + CH_2=O = \begin{array}{c} H_2C-OH \\ \vert \\ HC-NO_2 \\ \vert \\ H_2C-OH; \end{array}$$

b. D'une manière complète, avec deux molécules de

méthanal, pour produire la glycérine-nitro isobutylique tertiaire

$$\begin{array}{l} H_2C - NO_2 \\ \quad | \\ HC_2 - OH \end{array} + 2\,CH_2 = O \;=\; (NO_2)C - (CH_2 - OH)_3,$$

la même qui résulte de la condensation triple du nitrométhane $H_3C - NO_2$ avec le méthanal [1]).

J'ai tout d'abord réalisé la condensation complète.

5 grammes de nitro-éthanol ont été mélangés avec 9 grammes de la solution à 40 p. 100 de méthanal. Les deux liquides aqueux se dissolvent l'un dans l'autre. L'addition d'un fragment de K_2CO_3 détermine la réaction. On agite. Le thermomètre monte lentement de 17° à 46° environ. Le mélange liquide s'épaissit et se colore en brun. Quelques gouttes d'acide HCl aqueux font disparaître cette coloration.

Je ferai remarquer que la réaction est beaucoup plus vive avec le nitro-éthane lui même; dans celui-ci, le composant $H_2C - NO_2$ représente 80 p. 100 du poids total de la molécule et seulement 65.93 p. 100 dans le nitro-éthanol.

Le produit brut abandonné sur l'acide sulfurique dans le vide s'épaissit à la longue et se transforme en une masse solide composée de grandes aiguilles cristallines. On les fait recristalliser dans l'eau. Leur aspect extérieur et leur point de fusion (158°) démontrent que ce composé, résultat d'une condensation complète avec le méthanal, n'est autre chose que la glycérine nitro-isobutylique [2])

$$(NO_2)C < \begin{matrix} (CH_2 - OH)_2 \\ CH_2 - OH. \end{matrix}$$

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3 sér., T. XXX, p. 25, 1895.
[2]) l. c. p. 25, 1895.

Nitro-éthanol et alcool méthyléno-pipéridique.

$$(NO_2)CH_2 - CH_2(OH) + \left(H_2C < \begin{matrix} OH \\ N \end{matrix} = (CH_2)_5\right)_2$$

Ces deux corps réagissent vivement au sein de l'eau. Il y a un notable échauffement.

On a introduit 3 grammes de nitro-éthanol dans la quantité correspondante — 2 molécules — du produit de l'action de la pipéridine $C_5H_{10} = NH$ sur le méthanal en solution aqueuse, en ayant soin de bien refroidir. Le liquide se trouble et il se sépare une huile jaunâtre qui se prend après quelque temps en une masse solide, dure.

On fait cristalliser dans l'éther ou l'alcool. Le rendement est intégral.

Ce composé répond à la formule

$$(HO)CH_2 - C < \begin{matrix} NO_2 \\ (CH_2 - N = C_5H_{10})_2. \end{matrix}$$

Son analyse a fourni les chiffres suivants:

	Trouvé.	Calculé. Azote p. 100.
I. . .	14.42	14.73
II. . .	14.65	

Ce produit, cristallisé de l'alcool ou de l'éther, constitue de fines aiguilles de couleur quelque peu jaunâtre, exhalant une assez forte odeur aromatique, sans saveur bien sensible.

Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

Il fond à 94°—95°.

Le dérivé correspondant du nitro-éthane

$$H_3C - C < \begin{matrix} NO_2 \\ (CH_2 - N = C_5H_{10})_2 \end{matrix}$$ [1])

fond à 98°—99°.

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., T. XXXII, p. 36; 1896.

Dérivés sodés.

Au nitro-éthanol, à la fois alcool et dérivé nitré, correspondent trois dérivés sodés:

a. Deux dérivés monosodés, un par le côté alcool $(NO_2)CH_2 - CH_2ONa$, et un par le côté nitré $(NO_2)HNaC - CH_2 - OH$;

b. Un dérivé bisodé $\begin{array}{l} NaHC - NO_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad H_2C - ONa. \end{array}$

Ce que l'on connaît de la différence d'intensité du caractère acide dans l'alcool méthylique et le nitrométhane, dont les fragments $\underset{|}{H_2C} - OH$ et $\underset{|}{H_2C} - NO_2$ constituent par leur soudure le nitro-éthanol, autorise à conclure que le dérivé monosodé alcool $\underset{|}{HC_2} - ONa$ n'existe pas et ne peut pas exister [1]). Aussi les dérivés nitrés monosodés se préparent-ils aisément par l'action du méthylate ou de l'éthylate sodique sur le composé nitré lui-même.

Dans la solution du nitro-éthanol dans l'éther, on a introduit l'éthylate sodique en solution alcoolique; ils s'est formé un précipité blanc, pulvérulent, de nitro-éthanol monosodé $(NO_2)NaHC(CH_2OH)$. Celui-ci présente les propriétés qu'assigne à ce composé M. Victor Meyer [2]). Il a fourni à l'analyse les nombres suivants:

	Substance.	Na_2SO_4	Na p. 100.
I. . .	0.1624 gr.	0.0978 gr.	19.51
II. . .	0.2282 „	0.1402 „	19.90

---

[1]) $CH_3 - OH$ dissous + NaOH dissoute = 0.04 calories.
Id. + KOH Id. = 0.11
$CH_3 - NO_2$ dissous + KOH Id. = 7.0 calories.
C_2H_5OH dissous + NaOH Id. = − 0.09
Id. + KOH Id. = + 0.02
$C_2H_5 - NO_2$ dissous + KOH Id. = + 10.1

[2]) Liebig's Annalen der Chemie, T. CCLVI, p. 31; 1889.

La formule $NaHC(NO_2) - CH_2(OH)$ correspond à 20.35 p. 100 de sodium.

Le sodium lui-même attaque vivement, dès la température ordinaire, le nitro-éthanol dissous dans l'éther anhydre. Il se forme le même composé monosodique $(NO_2)NaHC - CH_2 - OH$, sous forme de poudre blanche insoluble, qu'avec le méthylate de sodium.

Appendice.

Je profiterai de l'occasion pour faire connaître une nouvelle glycérine mononitrée en C_7. Il s'agit du produit d'addition du méthanal $H_2C = O$ à l'alcool nitro-amylique $\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} > CH - CH(OH) - CH_2 - NO_2$, ou nitro-isopentanol, lequel est lui-même le résultat de la condensation du nitro-méthane $H_3C - NO_2$ avec l'aldéhyde isobutylique $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CHO$ [1]).

A 4 grammes d'alcool nitro-amylique, on a ajouté 6 grammes de solution aqueuse de méthanal à 40 p. 100. Les deux liquides se dissolvent l'un dans l'autre.

La combinaison s'effectue par l'addition de quelques fragments de K_2CO_3 et l'agitation. Le thermomètre qui plongé dans le liquide marquait d'abord 14° s'est élevé jusqu'à 40°. Le tout reste dissous. On extrait le produit par l'éther. Après la disparition de celui-ci, le produit cristallise à la longue.

L'analyse de ce produit a fourni les chiffres suivants:

	Trouvé.	Calculé. Azote p. 100.
I. . .	6.95	7.25
II. . .	6.95	

Cristallisé de l'eau, ce corps se présente sous forme.

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., T. XXXIII, p. 420; 1897

d'aiguilles de dimension moyenne, parfaitement incolores, exhalant une faible odeur d'aldéhyde isobutylique, d'une saveur légèrement amère.

Il est soluble dans l'eau, également soluble dans l'alcool et l'éther.

Il fond à 103°—104° en tube capillaire.

J'adresse, en terminant, tous mes remerciements à mon zélé préparateur, M. Aug. Dewael, pour sa collaboration active et fructueuse dans ces recherches.

Sur la nitration de l'acide benzoïque et de ses éthers méthylique et éthylique,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Dans mon troisième mémoire sur les acides nitrobenzoïques [1]), j'ai indiqué quelques problèmes qu'on peut aborder à l'aide d'une méthode, permettant de doser les quantités des acides ortho-, méta- et para-nitrobenzoïque dans leur mélange, et j'ai décrit une de ces méthodes. Depuis, je l'ai améliorée et je l'ai appliquée pour résoudre les questions suivantes:

1°. En quoi dépend la proportion dans laquelle se forment ces trois acides dans la nitration de l'acide benzoïque, de la température à laquelle on a opéré.

2°. La même question pour les éthers méthylique et éthylique de l'acide benzoïque.

En ayant résolu ces questions, on en a en même temps résolu une autre, savoir:

3°. En quoi dépend la proportion dans laquelle se forment les trois acides de la substitution de l'hydrogène du groupe carboxyle par méthyle et éthyle.

Voici d'abord la description de la

---

[1]) Ce Rec. 17, 335.

Méthode améliorée pour doser les trois acides nitrobenzoïque dans leur mélange.

On pèse exactement trois portions du mélange qu'on veu analyser, en une quantité de 0.5 à 1 gr. Pour le dosag de l'acide ortho on ajoute à une des portions un surplu des acides méta (1 gr.) et para (0.2 gr.); pour celui d l'acide méta on ajoute, à la seconde portion, un surplu des acides ortho (2 gr.) et para (0.2 gr.); enfin la troisièm portion, destinée pour le dosage de l'acide para, est mélangé avec un surplus des acides ortho (2 gr.) et méta (1 gr.) On triture soigneusement ces mélanges avec de l'eau, et o les introduit dans des flacons d'environ 120 cM³. en ayan soin que la quantité totale de l'eau dans chaque flacon n dépasse pas 65 cM³. Je désignerai ces flacons sous le noı de flacons d'analyse.

On introduit de la même manière dans trois autres flacon de la même capacité (flacons de contrôle) les même quantités des acides ortho + méta, méta + para et ortho + para, mais sans y ajouter le mélange qu'on veut analyser On fait alors tourner ces six flacons pendant trois heure simultanément dans l'appareil de M.M. Noyes et Abbot [1]) en maintenant la température constante [2]) à 24°.4.

Alors, ils sont mis verticalement dans le même bain, e on laisse se déposer la matière suspendue pendant 1 heure Avec une pipette, munie d'un tampon de ouate, on prélèv alors 25 cM³. de la solution claire des flacons d'analyse La quantité qui se trouve de plus dans la pipette est intro duite dans une petite capsule, qui reçoit aussi le tampoı de ouate. On titre alors les 25 cM³. avec une solution $^1/_{2}$

---

[1]) Zeitschr. phys. chem. 9, 606, et ce Rec. 17, 250.

[2]) Dans mes mémoires sur les acides nitrobenzoïques, ce Rec. 17, j'ai mentionné la température de 25°.0. Une comparaison ultérieure du thermomètre employé avec un instrument de précision m'a appris qu'il donne la température de 0°.6 de trop haut; la vraie température à laquelle j'ai opéré. a donc été de 24°.4.

normale de baryte. On prélève encore une fois 25 cM³. de liquide des flacons d'analyse, en recevant encore le surplus de la pipette et le second tampon de ouate dans la même capsule. Le contenu liquide de cette capsule est remis dans le flacon d'analyse, les tampons sont pressés et lavés avec de l'eau, en ayant soin d'exécuter ces opérations avec une quantité d'eau d'environ 50 cM³., de sorte qu'il se trouve de nouveau dans le flacon à peu près 65 cM³. de liquide.

On a alors prélevé de chaque flacon d'analyse exactement 50 cM.³ de solution; on en a titré exactement 25 cM.³ avec de l'eau de baryte $^1/_{20}$ normale; ce titre exprime donc en solution décinormale le titre des 50 cM³. prélevés.

On prélève des flacons de contrôle [1]) seulement 25 cM³., qui sont titrés avec la solution barytique $^1/_{20}$ normale. Il est clair que le titre des flacons d'analyse sera plus haut que celui des flacons de contrôle, car ceux-là contiennent trois acides, ceux-ci seulement deux. La différence indique, combien se trouvait du troisième acide dans les 50 cM³. de solution, prélevés de chaque flacon d'analyse. Quand on répète alors les opérations décrites, jusqu'à égalité de titre des flacons d'analyse et de contrôle, toute la quantité de ce troisième acide est entrée en solution, et la somme des différences trouvées en donne la quantité.

Cependant, il faut appliquer une correction, parce que les acides exercent une influence réciproque sur leur solubilité. J'ai montré [2]) que cette influence est sensiblement égale à la prévision théorique pour les systèmes ortho + para et méta + para, tandis que ce n'est pas le cas pour le

---

[1]) Ces flacons de contrôle sont nécessaires pour éliminer de petites variations dans la température, qui exercent une influence sensible. Pour l'acide méta par exemple la solubilité est augmentée pour 100 cM³. de solution entre les températures de 25° à 35° d'un millimol. (molécule en milligrammes) = 20 cM.³ de solution $^1/_{20}$ normale. Quand la différence de température a été seulement de 0.1°, le titre de 100 cM³. de solution a déjà changé de 0.2 cM³.

[2]) Ce Rec. 17, 247.

système ortho + méta, dont la solubilité est augmentée, au lieu d'être amoindrie. A cause de cette anomalie il n'était pas possible de corriger les résultats expérimentaux par le calcul; il fallait avoir recours à une détermination expérimentale de la correction.

Dans ce but j'ai analysé de la manière décrite une série de mélanges, choisis de façon que deux des acides nitro se trouvaient toujours en excès, tandis que du troisième acide la quantité montait. Pour élucider encore la méthode d'analyse je donne pour deux d'entre elles tous les titrages dans la table p. 271.

On voit par ces deux séries, que la quantité d'acide para trouvée est tantôt trop petite tantôt trop forte, oscille donc autour de sa vraie valeur; tandis que la quantité de l'acide ortho est toutes les deux fois trop petite, et celle de l'acide méta trop grande. Pour l'acide para, on devait s'attendre à ce résultat; car par sa solubilité très petite, elle n'a pas d'influence sensible [1]) sur la solubilité des acides méta et ortho, circonstance qui entrave un résultat exact pour le dosage de ces deux acides.

Afin de pouvoir corriger les chiffres trouvés pour les acides ortho et méta, il était nécessaire de connaître encore pour d'autres quantités de ces acides la différence entre la quantité qui fut introduite dans le mélange et celle trouvée par la méthode d'analyse décrite. Je donne seulement les résultats de ces expériences:

	trouvé	diff. en mgr.
Excès d'ac. méta + para + 0.090 gr. d'ac. méta	0.070	— 20
„ „ „ „ + 0.180 „ „ „	0.152	— 28
„ „ „ „ + 0.270 „ „ „	0.238	— 32
„ „ „ „ + 0.320 „ „ „	0.294	— 26
Excès d'ac. ortho + para + 0.050 gr. d'ac. méta	0.049	— 1
„ „ „ „ + 0.100 „ „ „	0.103	+ 3
„ „ „ „ + 0.150 „ „ „	0.154	+ 4

[1]) Ce Rec T. 17, 255.

Titre en solution $^1/_{98}$ normale.	Mélange de 2 gr. d'ac. ortho, + 1 gr. d'ac. méta + 0.020 gr. d'ac. para.		Mélange de 1 gr. d'ac. méta + 0.1 gr. d'ac. para + 0.7000 gr. d'ac. ortho.		Mélange de 2 gr. ortho, + 0.1 gr. d'ac. para + 0.3000 gr. d'ac. méta.	
	Flacon d'analyse.	Flacon de contrôle contenant seulement ac. o + m.	Flacon d'analyse.	Flacon de contrôle contenant seulement ac m + p.	Flacon d'analyse.	Flacon de contrôle contenant seulement ac. o + p.
des premiers 50 cM.³	32.8	32.1	32.6	10.7	32.7	21.4
„ deuxièmes „ „	32.7	32.1	27.2	10.7	28.25	21.4
Ajouté à chaque flacon	0.7 gr. d'ac. orth. + 0.35 d'ac. m.		0.35 gr. d'ac. m + 0.04 gr. d'ac. p.		0.7 gr. d'ac. o + 0.04 gr. d'ac. p.	
des troisièmes 50 cM.³	32.25	32.1	12.4	10.65	22.4	21.5
„ quatrièmes „ „	32.0	31.95	10.85	10.65	21.35	21.4

En prenant la somme des différences entre les flacons d'analyse et de contrôle, on trouve:

0.0247 gr. d'ac. para — 0.688 gr. d'ac. ortho — 0.325 gr. d'ac. méta.

	0.020 gr. d'ac. para avec surplus d'ac. o + m.		0.5000 gr. d'ac. ortho avec surplus d'ac. m + p.		0.2000 gr. d'ac. méta + surplus d'ac. o + p.	
des premiers 50 cM.³	32.5	32.0	32.3	10.6	32.1	21.4
„ deuxièmes 50 cM.³	32.35	31.9	16.5	10.6	23.0	21.5
Ajouté à chaque flacon	0.7 gr. d'ac. o + 0.35 gr. d'ac. m.		0.35 gr. d'ac. m. + 0.04 gr. d'ac. p.		0.7 gr. d'ac. o + 0.04 gr. d'ac. p.	
des troisièmes 50 cM.³	31.9	31.9	11.05	10.4	21.7	21.4
„ quatrièmes 50 cM.³	—	—	10.5	10.5	21.45	21.5

La somme des différences donne ici:

0 0162 gr. d'ac. para — 0.482 gr. d'ac. ortho — 0.213 gr. d'ac. méta.

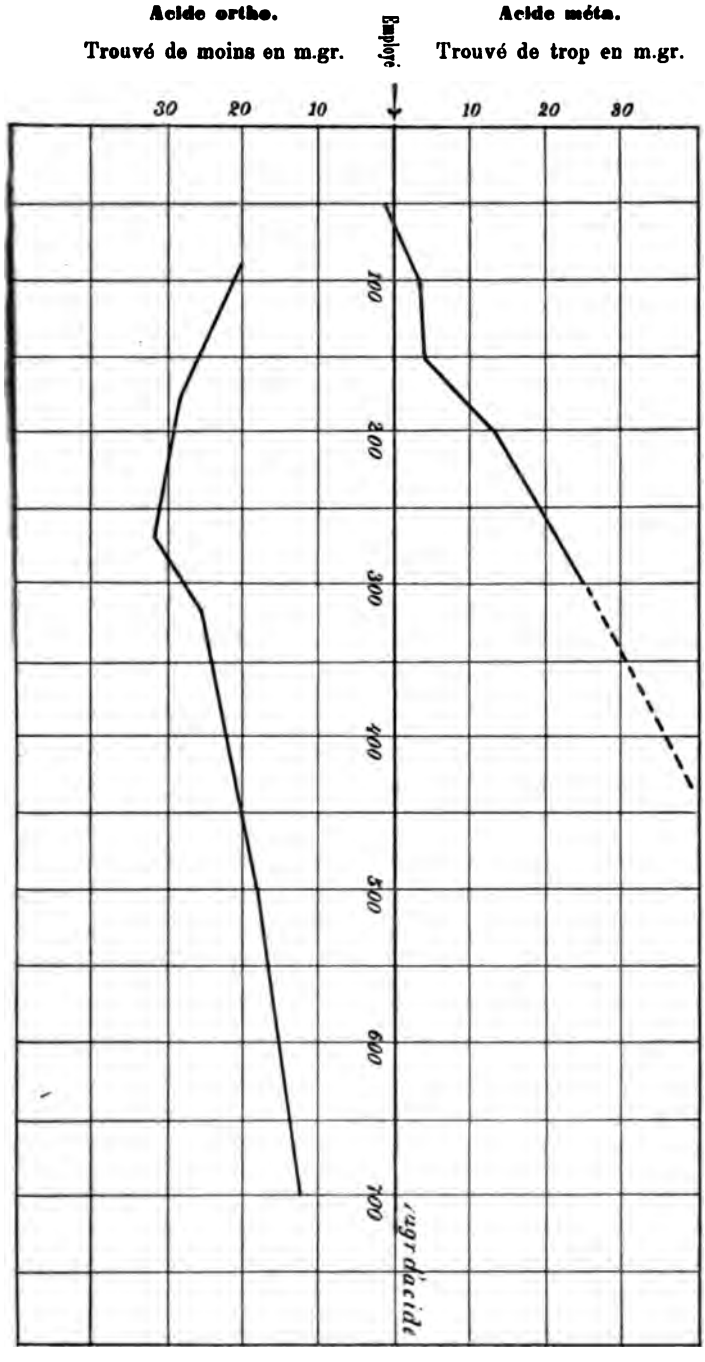
En combinant ces résultats avec ceux des deux séries, donnés en détail ci-dessus, on peut les représenter graphiquement, ce qui est fait dans le tableau ci-joint.

Avec ce tableau il est dès lors possible de corriger, par interpolation les chiffres, trouvés directement. Quand on a trouvé par exemple dans un mélange 125 mgr. d'acide méta, il faut en soustraire 3.5 mgr. Ou quand l'analyse indique 225 mgr. d'acide ortho, sa vraie quantité est 30 mgr. de plus, etc.

Il est évident, que le principe de cette méthode est très général, et qu'il pourra trouver application dans une foule de cas. En effet ce principe peut être énoncé ainsi: Quand on a à doser trois substances a, b et c, se trouvant mélangées, on ajoute à une partie de la substance un excès de $a + b$ et on épuise ensuite avec un dissolvant. Ce qui entre de plus en solution que quand on sature le dissolvant seulement pour $a + b$, est la quantité de c, sauf une correction qui se laisse trouver par voie expérimentale. A une deuxième partie on ajoute $b + c$ en excès, à une troisième $a + c$; on trouvera ainsi par épuisement a et b.

Quand on a affaire à des acides ou des bases, il est le plus simple de les doser par titration. Mais quand il s'agit de doser des corps indifférents on pourra encore s'aider avec le même principe, en déterminant une constante physique de la solution qui contient tous les trois corps.

On veut doser par exemple la quantité des trois chlorures de nitrobenzyle qui se forment en nitrant le chlorure de benzyle. J'ai fait plusieurs expériences pour oxyder quantitativement ce mélange, mais sans succès; il ne semble donc pas possible de ramener ce dosage à celui des acides nitrobenzoïques. Dans ce cas on pourrait procéder ainsi. On sature quelque dissolvant convenable avec les combinaisons ortho + méta et on prend le poids spécifique de cette solution; ensuite, on y ajoute de petites quantités connues de


Acide méta.
Trouvé de trop en m.gr.
Acide ortho.
Trouvé de moins en m.gr.
Employé
10
20
30
100
200
300
400
500
600
700
mgr d'acide

la combinaison para en déterminant chaque fois le poids spécifique de la solution. On aura ainsi le rapport entre ces poids spécifiques et la teneur en corps para. On procède de même pour les corps ortho et méta. Il est clair qu'on a alors toutes les données nécessaires pour appliquer sur un mélange des trois chlorures de nitrobenzyle une méthode d'analyse, qui est en principe tout-à-fait analogue à celle des acides nitrobenzoïques.

Enfin, il faut remarquer qu'il pourra être avantageux d'employer d'autres constantes physiques, comme le pouvoir réfringent, etc.

Avant qu'on ait pu appliquer la méthode d'analyse que je viens de décrire, sur le produit de la nitration de l'acide benzoïque et de ses éthers, il était nécessaire d'étudier cette nitration un peu plus en détail, pour résoudre auparavant quelques questions. En premier lieu, on dut choisir une méthode de nitration telle, qu'il se formât le moins possible de produits accessoires, et que d'autre part tout l'acide benzoïque fût attaqué. En second lieu, il était nécessaire de trouver une méthode, permettant de gagner quantitativement les trois acides nitrobenzoïques.

Après quelques expériences, la méthode de nitration de M. Franchimont, avec l'acide nitrique réel [1]) me parut être la meilleure pour mon but. La nitration avec cet acide n'est pas instantanée, mais a cependant lieu dans un espace de temps très court, et elle est complète; par contre il n'est pas possible d'éviter absolument toute formation de produits accessoires, quoique leur quantité soit très minime. Cependant, en employant d'autres méthodes de nitration comme celle de M. Gerland avec un mélange d'acide sulfurique et de salpêtre la quantité de ces produits était sensiblement plus grande.

---

[1]) Ce Rec. T. 16, 386.

Il a coûté assez de peine à trouver une méthode pour gagner quantitativement les produits de la nitration. Je me suis arrêté enfin au procédé suivant. L'acide benzoïque fut d'abord fondu, puis cassé en petits morceaux. Une quantité d'à peu près 3 gr. fut introduite lentement dans la quantité quintuple d'acide nitrique réel, qui fut maintenu à température constante dans un bain convenable. Il n'était pas possible de tenir la température tout-à-fait constante, parce que la nitration développe une quantité de chaleur très notable. En des cas extrêmes, la température montait de 5°; mais dans la plupart des cas, ces oscillations purent être tenues entre deux ou trois degrés centésimaux.

Quand tout l'acide benzoïque fut introduit, on laissa encore le tout un quart d'heure en repos, puis on le versa dans environ 120 cM³. d'eau glacée. Il se forma instantanément un dépôt. Pour l'augmenter autant que possible, on tint le tout pendant quelques heures à une température de 0°. On filtra alors à la trompe et on lava avec de l'eau glacée. Le précipité fut alors séché à une température de ca 50°.

Pour gagner les acides nitrobenzoïques qui se trouvent dans le filtratum et dans l'eau de lavage, les deux sont réunis et extraits trois fois avec de l'éther pur, fraîchement distillé sur du sodium. Parce que la solubilité de ces acides dans l'éther est beaucoup plus grande que celle dans l'eau, celle-ci est pratiquement entièrement épuisée. J'ai contrôlé la chose de deux manières: un quatrième épuisement ne laissait aucun résidu appréciable; et en évaporant l'eau épuisée sur un bain-marie, il ne restait qu'un résidu extrêmement petit, ne pesant que quelques milligrammes, de couleur jaune et de consistance visqueuse.

En épuisant la solution aqueuse avec de l'éther, il passe dans ce dernier outre les acides nitrobenzoïques, de petites quantités de produits accessoires jaunes et une quantité notable d'acide nitrique. Il faut éloigner ce dernier avant de soumettre la solution éthérique à la distillation, parce qu'autrement on voit bientôt apparaître des vapeurs rutilan-

tes, qui attaquent les acides nitrobenzoïques. On l'atteint en secouant cette solution à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau; j'ai employé cinq fois 10 cM³., et deux fois 25 cM³. On sèche ensuite l'éther avec du sulfate de soude anhydre et le distille dans un bain-marie qui ne soit pas trop chaud; il ne se présente pas de traces de produits nitreux, ce qui indique que tout l'acide nitrique a passé dans l'eau. Aussi le produit accessoire jaune y a passé; mais naturellement aussi une petite quantité des acides nitrobenzoïques. On les regagne par évaporation de l'eau de lavage sur un bain-marie. Il reste un résidu jaunâtre; je l'ai pesé en deux cas, et j'ai trouvé 66 mgr. et 44 mgr., donc une quantité très petite. Pour gagner les acides nitrobenzoïques qui s'y trouvent, on y ajouta un peu d'eau, qui dissout principalement le produit jaune; puis les acides sont lavés sur un filtre encore avec quelques cM³. d'eau glacée. Avec environ 10 cM³. on peut les laver aisément jusqu'à disparition presque complète de la coloration. Ces 10 cM³. sont encore extraits avec un peu d'éther, qui laisse à peu près toute coloration dans l'eau. Cet éther est séché avec du sulfate de soude anhydre et distillé. Enfin on réunit les trois quantités des acides nitrobenzoïques, obtenues dans ces diverses opérations, et on les mêle très soigneusement. Dans bien des cas le mélange des acides ainsi obtenus est tout-à-fait blanc; quand on trouve que sa coloration est encore un peu trop prononcée, on n'a qu'à répéter les opérations décrites pour l'en débarrasser; c'est-à-dire, on triturera la masse avec quelques cM³. d'eau froide; par là le corps jaune est mis en solution; on épuisera ensuite cette eau de lavage avec un peu d'éther et on réunira la petite quantité des acides regagnée ainsi, à la masse principale.

Une autre question se présentait encore à savoir si les acides nitrobenzoïques ne sont pas déjà attaqués par l'acide

nitrique dans les conditions dans lesquelles l'acide benzoïque est nitré. Pour la résoudre j'ai introduit les acides ortho, méta- et paranitrobenzoïque dans l'acide nitrique à température ordinaire; la solution obtenue fut versée dans l'eau après quelques minutes. Chez aucun des trois acides je n'ai constaté de trace de coloration; et en évaporant à sec le filtratum des acides précipités les résidus furent encore sans couleur. On peut en conclure que les traces de corps jaunes qui se forment dans la nitration de l'acide benzoïque sont des produits primaires, qu'ils n'ont donc pas leur origine dans les acides nitrobenzoïques.

Le poids des acides nitrobenzoïques, gagnés ainsi, est très sensiblement égal au poids théorique, ce qui prouve encore que la quantité de produits accessoires est très petite. 122 parties d'acide benzoïque donnent théoriquement 167 parties d'acide nitrobenzoïque, soit 2.500 gr. du premier 3.4235 gr. second. Dans quelques cas, j'ai opéré suivant la méthode décrite aussi minutieusement que possible et j'ai obtenu ainsi de 2.5 gr., au lieu des 3.4235 gr. calculés:

Nitration à	Rendement.
0°	3.2875
25°	3.252
30°	3.303
30°	3.379

Quand on se rappelle la difficulté d'opérer quantitativement avec une solution éthérique, on peut nommer la concordance très suffisante.

Les produits de nitration furent soumis à un examen détaillé afin de prouver qu'ils ne consistaient qu'en un mélange des trois acides nitrobenzoïques. Cet examen s'étendit sur les points suivants:

1°. Présence de traces d'acide nitrique. Pour les démontrer la substance est dissoute dans l'acide sulfurique concentré, qui contient un peu de diphénylamine. Une expérience de contrôle avec les acides nitrobenzoïques purs ne donnait pas la moindre coloration, même après 24 heures. Quand le mélange prenait après quelque temps une teinte bleuâtre, il fut lavé avec un peu d'eau, en ayant soin de regagner les acides nitrobenzoïques de cette eau de lavage, comme il a été décrit.

2°. Présence d'acide benzoïque. En premier lieu, j'ai pesé 0.1000 gr. du mélange, que j'ai dissous dans de l'eau et titré avec une solution barytique $^1/_{20}$ normale (indicateur la phénolphtaléine). Quand le mélange consiste exclusivement en acides nitrobenzoïques, cette quantité exige pour la neutralisation 11.98 de la solution nommée. Ce fut en effet le cas; les différences n'ont jamais surpassé 0.1 cM³. Cependant, il faut considérer que 0.1000 gr. d'acide benzoïque exigeraient 16.4 cM³. de cette solution barytique, donc seulement 4.42 cM³. de plus; 0.1 cM³. de plus indique donc déjà 2.26 p. 100 d'acide benzoïque. Le résultat de la titration ne put donc pas être considéré comme suffisant. J'ai donc tâché de démontrer la présence d'acide benzoïque dans les cas rares où le titre était 12.1 cM³., en traitant 1 gr. du mélange avec un courant rapide de vapeur d'eau pendant $^1/_4$ heure, et pour contrôle en même temps de la même manière un mélange des acides nitrobenzoïques purs, parce qu'on sait que ces acides eux-mêmes sont un peu volatils dans cette circonstance. Le distillatum avait dans les deux cas à peu près le même titre, savoir 0.3 et 0.25 cM³. de baryte $^1/_{20}$ normale. Il faut en conclure à l'absence de l'acide benzoïque.

3°. Présence d'acides dinitrobenzoïques. Encore dans ce cas, le titre de 0.1000 gr. du mélange put donner des indications. Cependant, le titre de 0.1000 gr. d'acide dinitrobenzoïque est de 9.43 cM³. de solution barytique $^1/_{20}$ normale; la différence entre celui-ci et celui de l'acide mononitrobenzoïque n'est donc que de 2.55 cM³. 0.1 cM³. de moins indique donc déjà 3.92 p. 100 d'acide dinitro. Il était donc très désirable d'avoir une méthode permettant de déceler plus exactement la présence de ces acides dinitro. D'après la règle de M. Hübner [1]) on devait s'attendre surtout à la formation des acides dinitro 1—2—6, 1—2—4, et 1—3—5 (carboxyle à 1). Pour ce dernier acide, j'ai réussi à trouver une méthode microchimique pour en découvrir de petites quantités, tandis que pour les deux autres acides cela n'est pas encore possible.

Voici cette méthode microchimique. J'ai mêlé 0.75 gr. d'acide ortho, 0.2 gr. d'acide méta et 0.05 gr. d'acide para et j'y ai ajouté 0.04 gr. d'acide m-m-dinitrobenzoïque (1—3—5). On porte le mélange en solution dans peu d'eau en chauffant; ensuite on laisse refroidir la liqueur entièrement d'elle-même. L'acide dinitro se trouve dans la liqueur-mère, tandis que les acides mono se sont séparés pour la plus grande partie par cristallisation. Quand on fait évaporer une goutte de cette eau-mère sur un porte-objet, on voit apparaître auprès des aiguilles grossières des acides mono des trapèzes simples et doubles de l'acide dinitro, comme on le voit dans la figure, qui est prise d'après une microphotographie. Parce que le nombre de ces trapèzes est assez considérable, il sera très bien possible de découvrir encore des quantités plus minimes avec cette méthode.

---

[1]) A. 222, 67. Les groupes nitro substituent dans le benzène mononitré principalement les atomes d'hydrogène, qui sont en position méta vis-à-vis du groupe nitro, et cela indépendamment de la présence de groupes carboxyle, amido ou méthyle, quand les atomes d'hydrogène méta ne sont pas encore substitués.

J'ai cherché avec elle l'acide m-m-dinitro, dans les mélan-

ges obtenus, mais je ne l'ai décelé dans aucun d'eux.

Il restait encore une difficulté à surmonter. J'ai montré il y a quelque temps [1]) qu'un mélange des acides mononitrobenzoïques subit quelque changement par sa cristallisation dans l'éther. Il était donc nécessaire de déterminer quelle serait l'influence de cette circonstance sur la méthode d'analyse décrite; car de tous les mélanges à analyser une partie est traitée avec ce liquide.

Dans ce but j'ai mêlé 2.000 gr. d'acide ortho, 1.000 gr. d'acide méta et 0.2000 gr. d'acide para, et je les ai dissous ensuite dans de l'éther. Cet éther fut distillé et le résidu séché à 50°—60°, jusqu'à constance de poids. De ce résidu fut introduit dans

Flacon	I.	0.320 gr.	correspondant	avec	0.020 gr.	d'acide	para
„	III.	0 800 „	„	„	0.500 „	„	ortho
„	V.	0.640 „	„	„	0.200 „	„	méta

J'ai encore introduit dans le flacon I un surplus d'acide

---

[1]) Ce Rec. T. 17, 333.

ortho (1 gr.) et méta (0.5 gr.); dans le flacon III un surplus d'acide para (0.1 gr.) et méta (0.5 gr.), et dans le flacon V un surplus d'acide ortho (1 gr.) et d'acide para (0.1 gr.). Bref, l'analyse était tout-à fait comparable à celle de p. 271, sauf que le mélange à analyser avait été traité avec de l'éther.

En voici le résultat. On trouva 0.0476 gr. d'acide para, 0.505 gr. d'ac. ortho et 0.233 gr. d'ac. méta. Quand on compare ces chiffres avec ceux, trouvés l. c., on voit que tous les trois sont plus élevés, soit environ de 25 mgr. Je crois qu'on peut en conclure que ce surplus est causé par une trace d'une impureté acide de l'éther. Car en répétant cette expérience, j'ai trouvé toujours des chiffres un peu différents, quoique travaillant dans des conditions tout-à-fait égales.

J'ai encore une autre raison pour penser que la cause nommée est la vraie. Si le surplus serait causé (comme j'étais incliné à le penser d'abord) par la formation d'un composé ou de cristaux mixtes entre les acides, la solubilité devrait être réduite à la normale en introduisant dans le flacon avec le mélange à analyser tous les trois acides purs. Car une solution saturée par rapport à un tel composé ou de tels cristaux mixtes, et ayant un titre plus élevé, devrait être sursaturée par rapport aux trois acides et ne pourrait donc pas exister en présence des trois acides simplement mêlés. J'ai donc comparé la solubilité d'un système: les trois acides nitrobenzoïques traités par de l'éther + les trois acides, avec celle d'un système consistant seulement en trois acides. Le résultat fut que celle du premier système est un peu plus grande, ce qui prouve qu'on a affaire à une impureté, provenant de l'éther.

Pour débarrasser les analyses de cette cause d'erreur dans l'analyse des produits de nitration, j'ai ajouté au mélange à analyser un surplus des trois acides ortho, méta et para et je l'ai traité de la manière décrite jusqu'à égalité du titre de la solution avec celui d'un flacon contenant le mélange pur des trois acides. La somme des différences est

ensuite soustraite de la quantité d'acide ortho, méta ou para, trouvée par l'analyse, comme on le verra ci-dessous.

J'ai encore observé qu'il faut beaucoup de soin pour débarrasser les mélanges complètement de traces d'éther. Il ne suffit pas qu'on les sèche à poids constant, quand on ne les pulvérise pas très finement. Les croûtes dures qui cristallisent dans l'éther peuvent renfermer des traces d'éther, même après une exposition prolongée à 50°—60°; on l'aperçoit par l'odeur en les triturant. Il va sans dire que si l'on néglige cette circonstance, elle peut être la cause d'erreurs assez graves.

Parce qu'il est impossible de se former a priori une idée sur le degré d'exactitude de ce mode d'analyse, il me sembla nécessaire de m'en convaincre par une expérience.

Dans ce but j'ai mêlé 0.060 gr. d'acide paranitrobenzoïque avec 0.450 gr. d'acide ortho et 2.490 gr. d'acide méta, ce qui correspond à une composition en pour cents de 83 p. 100 méta, 2 p. 100 para et 15 p. 100 ortho. Ce mélange (ensemble 3.000 gr.) fut introduit dans 15 gr. d'acide azotique réel, dans lequel il se dissolvait très facilement; le liquide fut versé ensuite après quelques minutes dans environ 120 cM³. d'eau. A partir de ce moment, toutes les opérations pour regagner quantitativement les acides furent exécutées exactement comme je l'ai décrit dans ce mémoire. Regagné 2.933 gr. Voici le résultat de l'analyse, exécutée à la température de 24°.4.

Titre en solution $^1/_{10}$ norm.	0.5000 gr. + o + m + p	contrôle o + m + p	1.000 gr. + m + p	contrôle m + p	1.000 gr. + o + m	contr o +
des premiers 50 cM³.	34.2	33.95	17.2	10.8	34.4	33.0
„ deuxièmes „ „	34.0	33.9	12.2	10.8	33.4	33.0
„ troisièmes „ „	33.8	33.9	11.05	10.9	32.0	32.9

La somme des différences des titres entre le flacon d'analyse et celui de contrôle de la deuxième colonne est de

0.35 cM³. pour une quantité du mélange de 0.5000 gr., ce qui fait pour 1.000 gr. du mélange 0.7 cM³.

La somme des différences dans la troisième colonne est de 7.95 cM³., d'où il faut soustraire les 0.7 cM³., ce qui fait 7.25 cM³., correspondant à 121 mgr. d'acide ortho. Dans le tableau de p. 272 on voit que pour cette quantité la correction est de 23 mgr., qu'il y faut ajouter. L'analyse donne donc 144 mgr., soit 14.4 p. 100. La somme des différences dans la quatrième colonne est de 1.8 cM³.; en soustrayant les 0.7 cM³. on obtient 1.1 cM³., correspondant à 18.4 mgr. d'acide para, ou 1.8 p. 100. On a donc:

	Quantité des acides présents en pour 100.	Quantité trouvée.
ortho	15.0	14.4
méta	83.0	83.8 [1])
para	2.0	1.8

L'exactitude des analyses est donc un peu plus grande qu'un pour cent.

Voici l'application de la méthode d'analyse décrite à la résolution des questions, posées en tête de ce mémoire.

I. *Nitration de l'acide benzoïque à différentes températures.*

L'acide benzoïque employé venait de la maison Kahlbaum; il était tout-à-fait blanc, bien cristallisé, avait le point de fusion désiré, n'avait qu'une faible odeur, mais contenait une trace minimale de chlore. Je l'ai employé tel qu'il était.

A. Nitration à —30°. On put maintenir la température facilement à ce point avec un mélange d'acide carbonique solide et d'alcool (de 95 p. 100), isolé suivant la prescription de M. Hempel par de la laine pure et sèche. En opérant comme il a été décrit (p. 274) l'acide benzoïque n'entra que lentement en solution dans l'acide nitrique réel.

---

[1]) Par différence de 100.

Titre de 0.1000 gr. du produit de nitration, gagné comme il a été décrit: 12.0 cM³. d'une solution $^1/_{20}$ normale de baryte. Calculé 11.98 cM³. Le produit ne contenait ni acide benzoïque ni acide m-m-dinitrobenzoïque. Sa couleur était blanche.

La température à laquelle l'analyse fut effectuée était ici, comme dans toutes les autres analyses de 24°.4.

Titre en solution $^1/_{9.9}$ norm.	0.5000 gr. + o + m + p	contrôle o + m + p	1.0000 gr. + o + m	contrôle o + m	1.0000 gr. + m + p	contrôle m + p
des premiers 50 cM³.	32.3	32.45	32.45	32.1	16.5	10.8
„ deuxièmes „ „			31.9	31.9	11.8	10.5
„ troisièmes „ „					10.8	10.5
„ quatrièmes „ „					10.5	10.5

B. Nitration à 0°. Titre de 0.1000 gr. du produit de nitration 12.0 cM³. de sol. barytique $^1/_{20}$ n. Ne contient pas d'acide benzoïque ou dinitrobenzoïque.

Titre en solution $^1/_{9.9}$ norm.	0.5000 gr. + o + m + p	contrôle o + m + p	1.0000 gr. + o + m	contrôle o + m	1.000 gr. + m + p	contrôle m + p
des premiers 50 cM.³	32.55	32.45	32.2	32.1	18.4	10.8
„ deuxièmes „ „			32.2	31.9	12.1	10.5
„ troisièmes „ „			32.3	32.0	10.8	10.5
„ quatrièmes „ „			32.1	32.0	10.6	10.6

C. Nitration à + 30°. Mêmes remarques que pour les deux tables précédentes.

Titre en solution $^1/_{9.9}$ norm.	0.5000 gr. + o + m + p	contrôle o + m + p	1.0000 gr. + o + m	contrôle o + m	1.000 gr. + m + p	contrôle m + p
des premiers 50 cM³.	32.35	32.45	32.4	32.0	20.4	10.7
„ deuxièmes „ „			32.0	31.7	12.1	10.5
„ troisièmes „ „			31.9	31.9	10.6	10.3
„ quatrièmes „ „					10.5	10.5

On voit d'abord par ces chiffres, que la quantité de produits acides autres que les acides nitrobenzoïques est nulle dans les mélanges, car les flacons avec la substance à analyser + les trois acides ont donné sensiblement le même titre que les flacons de contrôle (voir deuxième colonne).

Quand on calcule le résultat de ces déterminations, en y appliquant la correction décrite p. 272, on obtient pour les quantités des acides en pour cents:

Nitration à	— 30°	0°	+ 30°
Acide ortho	14.4	18.5	22.3
» méta	85.0	80.2	76.5
» para	0.6	1.3	1.2

C'est donc l'acide ortho qui est augmenté surtout en élévant la température; il faut aussi constater une petite augmentation de la quantité de l'acide para. Mais dans un intervalle de 60° la composition du produit de nitration diffère peu; la prédominance de l'acide méta reste le caractère général. Quand on pose la quantité de l'acide méta = 100, la quantité des acides ortho et para est:

Nitration à	— 30°	0°	+ 30°
Acide ortho	16.9	23.1	29.2
» para	0.7	1.6	1.6

Ce tableau indique en même temps le nombre de molécules des acides ortho et para qui prennent naissance sur 100 molécules d'acide méta.

II. *Nitration du benzoate de méthyle.*

L'éther, purifié par un fractionnement soigneux, fut introduit en petites portions dans la quantité quintuple d'acide nitrique réel. Il s'y dissolvait sur le champ; cependant la

température s'élevait après chaque introduction lentement pendant deux ou trois minutes, ce qui indique que la nitration elle-même marche assez lentement. A chaque opération 3 gr. d'éther fut nitré en total. Après que cette quantité fût ajoutée lentement à l'acide nitrique, cette solution fut laissée en repos pendant un quart d'heure; ensuite le tout fut versé dans 120 cM³. d'eau. Parce que le produit qui se précipitait était à demi-solide, on le reprit dans l'éther, et cette solution fut libérée de l'acide nitrique qu'elle contenait par des lavages avec de l'eau de la manière décrite p. 275 Cette eau ne laissait point de résidu en l'évaporant. Après distillation de l'éther il restait une masse qui cristallisait bientôt pour la plus grande partie. Elle fut mise en contact avec une solution normale de potasse caustique et chauffée doucement sur le bain-marie. Après quelque temps tout était entré en solution; on chauffait encore un peu plus loin afin d'être sûr que la saponification fût complète; alors les acides nitrobenzoïques furent mis en liberté par l'acide chlorhydrique. Il était maintenant plus favorable de reprendre tout l'acide organique dans l'éther au lieu de séparer la masse principale par filtration, parce qu'il était fort difficile d'éloigner de celle-ci les dernières traces de matière inorganique. Du reste, le traitement pour gagner quantitativement les acides fut tout-à-fait analogue à celui qui est décrit p. 274.

Voici les résultats: La solubilité fut encore prise à 24°.4.

A. Nitration à —30°. Titre de 0.1000 gr. du mélange: 12.0 cM³. de baryte $^1/_{20}$ n.

Titre en solution $^1/_{9.9}$ norm.	0.5000 gr. + o + m + p	contrôle o + m + p	1.000 gr. m + o + m	contrôle o + m	0.5000 gr. + o + p	contrôle o + p
des premiers 50 cM³.	33.5	32.9	33.35	31.85	33.2	21.5
„ deuxièmes „ „	33.1	32.5	32.6	31.6	32.55	21.3
„ troisièmes „ „	32.6	32.6	32.25	31.7	23.55	21,5
„ quatrièmes „ „			31.95	31.7	21.9	21.6
„ cinquièmes „ „			31.95	31.7	21.55	21.5
„ sixièmes „ „			31.75	31.7		

B. Nitration à 0°. Titre de 0.1000 gr. 12.1 cM³. de sol. de baryte $^1/_{20}$ norm.

Titre en solution $^1/_{9.9}$ norm.	0 5000 gr. + o + m + p	contrôle o + m + p	1.000 gr. + o + m	contrôle o + m	0.5000 gr. + o + p	contrôle o + p
des premiers 50 cM³.	33.3	32.8	33.2	31.9	33.7	21.5
„ deuxièmes „ „	32.9	32.7	33.0		30.6	21.5
„ troisièmes „ „			32.9		23.8	21.5
„ quatrièmes „ „			32.7		22.1	21.5
„ cinquièmes „ „			32.4	31.9	21.7	21.5
„ sixièmes „ „			32.1			

C. Nitration à + 30°. Titre de 0.1000 gr. du mélange: 12.1 cM³. de sol. de baryte $^1/_{20}$ norm.

Titre en solution $^1/_{9.9}$ norm.	0.5000 gr. + o + m + p	contrôle o + m + p	1.000 gr. + o + m	contrôle o + m	0.5000 gr. + o + p	controle o + p
des premiers 50 cM³.	33.0	32.8	33.3	31.8	33.3	21.5
„ deuxièmes „ „	32.7	32.7	32.6	31.6	30.3	21.3
„ troisièmes „ „			32.1	31.7	23.25	21.5
„ quatrièmes „ „			31.9	31.7	21.75	21.6
„ cinquièmes „ „					21.5	21.5

On déduit de ces chiffres la composition de ces mélanges en pour cents:

Nitration à	— 30°	0°	+ 30°
Acide ortho	23.6	21.0	25.7
„ méta	74.4	73.2	69.8
„ para	2.0	5.8	4.5

III. *Nitration du benzoate d'éthyle.*

J'ai procédé d'une manière tout-à-fait analogue à celle de l'éther méthylique. Le produit de la nitration ne se solidifia

que pour une petite partie; sa saponification avec la potasse caustique en solution normale coûtait un peu plus de temps que celle de l'éther méthylique.

Voici les résultats. La solubilité fut encore prise à 24°.4.

A. Nitration à — 40°. Titre de 0.1000 gr. du mélange: 12.0 cM³. de sol. de baryte $^1/_{20}$ norm.

Titre en solution $^1/_{9,9}$ norm.	0.5000 gr. + o + m + p	controle o + m + p	1.000 gr. + o + m	contrôle o + m	0.5000 gr. + o + p	contrôle o + p
des premiers 50 cM³.	33.55	32.9	33.4	31.85	33.3	21.5
„ deuxièmes „ „	32.95	32.55	32.55	31.6	32.05	21.3
„ troisièmes „ „	32.8	32.6	32.15	31.7	23.7	21.5
„ quatrièmes „ „	32.7	32.6	32.0	31.7	21.8	21.6
„ cinquièmes „ „			31.9	31.7	21.6	21.5
„ sixièmes „ „			31.75	31 7		

B. Nitration à 0°. Titre de 0.1000 gr. du mélange: 12.0 cM³. de sol. de baryte $^1/_{20}$ norm.

Titre en solution $^1/_{9.9}$ norm.	0.5000 gr. + o + m + p	contrôle o + m + p	1.000 gr. + o + m	contrôle o + m	0.5000 gr. + o + p	contrôle o + p
des premiers 50 cM³.	33.8	32.9	34.15	31.85	33.45	21.5
„ deuxièmes „ „	32.95	32.55	33.05	31.6	30.9	21.3
„ troisièmes „ „	32.7	32.6	32.3	31.7	23.25	21.5
„ quatrièmes „ „			32.1	31.7	21.85	21.6
„ cinquièmes „ „			31.7	31.7	21.6	21.5

C. Nitration à + 30°. Titre de 0.1000 gr. du mélange: 12.0 cM³. de sol. de baryte $^1/_{20}$ norm.

Titre en solution $^1/_{9.9}$ norm.	0.5000 gr. + o + m + p	contrôle o + m + p	1.000 gr. + o + m	contrôle o + m	0.5000 gr. + o + p	contrôle o + p
des premiers 50 cM³.	33.2	32.55	33.4	31.85	33.45	21.5
„ deuxièmes „ „	32.3	32.5	33.3	31.6	29.8	21.3
„ troisièmes „ „			32.7	31.7	23.0	21.5
„ quatrièmes „ „			32.0	31.7	21.8	21.6
„ cinquièmes „ „			32.0	31.7	21.6	21.[illegible]
„ sixièmes „ „			31.7	31.7		

Le tableau suivant résume le résultat du calcul de ces chiffres.

Nitration à	— 40°	0°	+ 30°
Acide ortho	25.5	28.3	27.7
» méta	73.2	68.4	66.4
» para	1.3	3.3	5.9

Ce qui frappe d'abord, c'est que ces analyses accusent nettement la présence de produit para dans les éthers benzoïques nitrés, fait qui ne se trouve pas dans la littérature. On peut cependant démontrer facilement par voie purement chimique la présence de cet acide, quand on dissout 1 gr. du mélange des acides dans un peu d'eau chaude et quand on neutralise cette solution par de l'eau de baryte. On laisse ensuite refroidir complètement la solution, en mettant le matras qui la contient dans de la glace. Presque tout le métanitrobenzoate de baryte se sépara et fut filtré. La liqueur-mère fut mêlée avec de l'acide chlorhydrique qui en précipitait les acides. On les lavait avec de l'eau glacée sur un filtre et les transformait de nouveau en sels de baryte. Il se séparait encore une quantité du métanitrobenzoate, en refroidissant la solution; la liqueur-mère obtenue maintenant fut précipitée partiellement avec de l'acide chlorhydrique et ce précipité fut lavé soigneusement avec de l'eau glacée puis séché à 110°. Il avait un point de fusion de 235°, tandis que l'acide para pur fond à 240°.

Résumons encore dans le tableau suivant les résultats obtenus.

Nitration à		— 30°	0°	+ 30°
Acide benzoïque	o	14.4	18.5	22.3
	m	85.0	80.2	76.5
	p	0.6	1.3	1.2
Benzoate de méth.	o	23.6	21.0	25.7
	m	74.4	73.2	69.8
	p	2.0	5.8 [1])	4.5
Benzoate d'éthyle (Nitration à —40°)	o	25.5	28.3	27.7
	m	73.2	68.4	66.4
	p	1.3	3.3	5.9

On y trouve la réponse aux questions posées en tête de ce mémoire. Dans les trois cas on voit, avec température croissante, une diminution du produit principal, l'acide méta. Dans la nitration de l'acide benzoïque lui-même c'est surtout l'acide ortho qui avance en quantité, dans celle de ses éthers au contraire la quantité de l'acide para augmente rapidement. Et quand on compare les chiffres d'une même colonne, on voit que la quantité du produit méta va en diminuant, celle des acides ortho et para en croissant, en substituant pour l'hydrogène du groupe carboxyle, le méthyle et l'éthyle.

Il est bien probable que la raison de la formation en quantités si différentes des acides ortho, méta et para en nitrant soit trouvée dans la vitesse différente avec laquelle les atomes d'hydrogène sont substitués par des groupes nitro. Parce que les trois acides ont le même poids molé-

[1]) J'ai quelque doute à l'exactitude de ce chiffre; probablement il est un peu trop fort, ce qui causerait aussi que le chiffre de 21.0 pour l'acide ortho serait un peu petit.

culaire, les pour cents indiquent en même temps la relation du nombre des molécules qui prend naissance, et donc aussi de ces vitesses. Dans la nitration de l'acide benzoïque à — 30° p. e. la relation des acides ortho et méta est environ de 15 : 85; la vitesse de réaction des atomes ortho et méta est donc de 1 à 5.7 etc. Il résulte de ces recherches, que ces relations sont beaucoup influencées par un changement au groupe carboxyle.

Il me reste encore l'agréable devoir de remercier mon préparateur M. Lehmkuhl pour la part qu'il a prise dans la partie expérimentale de cette recherche.

Groningue, Mai 1899.

Laboratoire de l'Université.

Sur un dérivé de la d-glucosamine,

PAR *M.* B. SJOLLEMA.

Communication provisoire.

M. LOBRY DE BRUYN a décrit dans ce Recueil, tome XIV, p. 98 la d-glucosamine, base, qu'il avait obtenue en faisant réagir de l'ammoniaque méthylalcoolique sur de la glucose. Il a eu la bonté de me céder le droit d'une étude plus approfondie de ce corps et de ses dérivés.

En premier lieu il me semblait nécessaire d'étudier la décomposition, que subit la glucosamine quand elle est bouillie avec de l'alcool méthylique, étude déjà commencée, par L. D. BR. [1]). En faisant bouillir selon ses indications la glucosamine $C_6H_{13}NO_5$ avec de l'alcool méthylique absolu pendant quelques heures et en ajoutant de l'éther à la solution refroidie j'obtins un précipité hygroscopique. J'ai réussi à en isoler un corps cristallin, non-hycroscopique qui fait le sujet de cette communication provisoire. Le précipité hygroscopique fut séparé du liquide surnageant, lavé par de l'éther, mouillé par quelques c. c. d'eau et abandonné au repos dans un flacon bouché. Dans quelques jours de petits cris'aux, en forme de tablettes, se déposent du sirop épais, surtout quand leur formation est accélérée par l'addition de quelques cristaux d'une préparation antérieure.

Pour isoler la substance cristalline on ajoute de l'alcool

---

[1]) l. c. p. 103.

de 80 p. 100, on essore à la trompe et on lave avec de l'alcool de 80 p. 100. Observées au microscope ces tablettes polarisent fortement la lumière.

La substance fond à 132°—134°, mais pas vite; elle s'altère déjà à 102° en perdant de l'eau de cristallisation; soluble dans l'eau, elle est peu soluble dans l'alcool éthylique à froid, un peu plus dans l'alcool bouillant, plus encore dans l'alcool méthylique.

L'analyse conduit à la formule $C_{12}H_{23}ON_{10} + 2$ aq, pour la substance séchée à l'air.

I. 0.2183 gr. ont donné 0.3049 gr. CO_2 et 0.1428 gr. H_2O.
II. 0.199 „ „ „ 0.2802 „ „ „ 0.1295 „ „

Trouvé					Calculé pour
I	II	III	IV		$C_{12}H_{20}O_{10}NH_3 + 2$ aq.
38.10	38.38			C	38.20
7.32	7.23			H	7.16
		3.63 [1])	3.58	N	3.71

La présence de 2 mol. d'eau de cristallisation fut démontrée en séchant la substance sur de l'acide sulfurique pendant quelques semaines, jusqu'à poids constant:

0.3000 gr. avaient perdu 0.0273 gr.

Trouvé	Calculé pour
	$C_{12}H_{20}O_{10}NH_3 + 2$ aq.
9.1	H_2O : 9.55

Il n'y avait pas eu de perte d'ammoniaque. Les 0.2727 gr. de substance anhydre saturaient 7.75 c. c. d'acide décinormal, équivalent à 3.62 p. 100 d'azote, calculé sur les 0.300 gr. de substance employée primitivement. Séché à 90.94° C. la substance perd de même environ 9 p. 100 d'eau.

Comme la d-glucosamine, la nouvelle base est facilement décomposée par les acides dilués. 0.4741 gr. furent dissous dans 25 c. c. d'acide sulfurique décinormal, et bouillis au réfrigérant ascendant pendant une demi-heure. Après 24

---

[1]) L'analyse III a été faite par l'ébullition avec de l'acide titré (voir plus bas), l'analyse II d'après Kjeldahl.

heures de repos on trouva que 12.3 c. c. avaient été neutralisés par l'ammoniaque, fournie par la substance. De ce résultat on calcule que la substance avait abandonné 3.63 p. 100 d'azote; c'est à dire la totalité de l'azote qu'elle contenait.

Même en solution aqueuse, sans addition d'acide, cette même décomposition a lieu, quoique lentement. 0.500 gr., dissous dans de l'eau (10 c. c.), furent placés sur de l'acide sulfurique concentré et pur. Après quelque temps, lorsque l'eau avait disparu, on dosa l'ammoniaque, absorbée par l'acide et l'on trouvait une quantité équivalente à 1.8 c. c. d'acide décinormal, d'où il suit que les 0.500 gr. de substance avaient perdu 0.5 p. 100 d'azote, tandis que comme je l'ai déjà fait observer, sans addition d'eau, la substance peut être séchée sur l'acide sulfurique sans perte d'ammoniaque.

La substance, après être chauffée avec de l'acide sulfurique décinormal est dextrogyre et le pouvoir rotatoire est environ égal à celui de la d-glucose; donc il est probable que cette hexose est regénérée.

La substance elle même est lévogyre. 1.6 grm. dissous dans de l'eau, dans un ballon jaugé de 1.6 c. c. furent observés au polarimètre dans un tube de 200 millimètres à 18° C. et montrèrent quelques minutes après la dissolution $\alpha = -4° 9'$ d'où $[\alpha]_D = -20.75$. Cette déviation à gauche diminuait rapidement pour passer à droite:

½ heure	après	la	dissolution	l'angle	observé	fut		$= -4° 2'$
2 heures	„	„	„	„	„	„		$= -3° 52'$
5 „	„	„	„	„	„	„		$= -3° 44'$
8 „	„	„	„	„	„	„		$= -3° 37'$
24 „	„	„	„	„	„	„		$= -3° 28'$
4 jours	„	„	„	„	„	„		$= -2° 50'$
6 „	„	„	„	„	„	„		$= -2° 37'$
8 „	„	„	„	„	„	„		$= -2° 19'$
12 „	„	„	„	„	„	„		$= -1° 46'$

18	jours	après	la	dissolution	l'angle	observé	fut	$= -1^\circ\ 10'$
24	"	"	"	"	"	"	"	$= -0^\circ\ 52'$
57	"	"	"	"	"	"	"	$= -0^\circ\ 7'$
68	"	"	"	"	"	"	"	$= -0^\circ\ 2'$
80	"	"	"	"	"	"	"	$= +0^\circ\ 10'$
96	"	"	"	"	"	"	"	$= +0^\circ\ 22'$

Après un plus long délai l'observation devint difficile à cause de la coloration jaune que prenait la solution. Après 200 jours une déviation à droite d'environ 2° fut observée, d'où $[\alpha]_D = +10^\circ$, qui après 390 jours ne semblait pas avoir changée.

Le contenu du tube fut évaporé à sec dans le vide sur de l'acide sulfurique; le résidu 1.26 gr., fut dissous dans de l'eau, dans un flacon jaugé de 25 c. c., on observa une rotation de $\gamma + 0^\circ\ 45'$ d'où $[\alpha]_D = 7^\circ\ 5'$. La réaction de la solution était distinctement alcaline, d'où l'on peut conclure que la substance en solution aqueuse, sans l'intervention d'un acide, ne perd qu'une partie de son azote et ne forme pas de glucose.

La détermination du poids moléculaire avait lieu selon la méthode cryoscopique avec l'appareil de M. Beckmann, quoique la décomposition partielle de la base dans sa solution aqueuse rendît une détermination exacte impossible.

I. 0.4108 gr. dissous dans 10 gr. d'eau causèrent un abaissement du point de congélation de 0°.251.
II. 0.640 gr. de même de 0°.37.
Poids moléculaire trouvé I: 310; II: 329.

Jusqu'ici je n'ai pas réussi à préparer des sels de la base à cause de la facilité avec laquelle celle-ci se décompose.

Cependant je poursuis mes recherches aussi dans le but de préparer de la base un hydrate de carbone $C_{12}H_{22}O_4$.

Groningue, Mars 1899.

Laboratoire agricole de l'Etat.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'hydrazine libre,

PAR *M.* C. A. LOBRY DE BRUYN.

(*Communication provisoire*).

L'étude des propriétés de l'hydrazine libre [1]), que des circonstances spéciales m'ont empêché de poursuivre, a été reprise depuis six mois environ par un élève du laboratoire, M. J. W. DITO. Il a déjà fait plusieurs expériences avec Na, P, $COCl_2$, SO_2, CO_2 et Az_2O. Le sodium fait naître une poudre blanche avec dégagement d'hydrogène; au contact de l'air cette poudre donne lieu à une explosion violente et se comporte par conséquent comme le dérivé sodique de l'hydroxylamine [2]). Le phosphore blanc donne naissance à la formation d'une substance curieuse noire. Une solution benzénique de gaz phosgène réagit violemment; on n'a pu encore établir définitivement, si les sub-

[1]) Ce Rec. 15, 174. Première communication.

[2]) Ce Rec. 11, 83. Note.

stances, découvertes par M.M. Curtius et Heidenreich (le carbohydrazide, le bishydrazicarbonyle) [1]), se sont formées. L'acide carbonique sec et le bioxyde de soufre font naître des corps blancs qui ont déjà été étudiés en partie; le Az_2O réagit également. M. Dito se propose d'étudier encore quelques autres substances par rapport à l'hydrazine libre.

Amsterdam, Juin 1899.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

---

[1]) J. pr. Chem. 52, 454.

Sur la démonstration de la force relative des acides,

PAR *M.* C. A. LOBRY DE BRUYN.

Les moyens ordinaires par lesquels on peut démontrer les différences des acides en ce qui concerne leur force (la conductibilité électrolytique, l'influence sur la vitesse de saponification, etc.), et qui ont servi à mesurer cette propriété, ne se prêtent pas à une démonstration claire et frappante comme expériences de cours. Vu la signification principale d'une propriété comme celle de la force relative des acides, je crois qu'il est utile d'appeler l'attention sur l'application qu'on peut faire dans ce but du rouge-congo. Depuis quelque temps je me sers de ce colorant pour démontrer la différence qui existe, notamment pour les acides organiques, dans leur force relative.

Le rouge-congo est un sel de l'acide di-phénylène-azonaphtionique: $(SO_3H)H_2AzC_{10}H_5Az:AzC_6H_4—C_6H_4Az:Az—C_{10}H_5AzH_2(SO_3H)$; il contient par conséquent deux groupes AzH_2 et deux groupes SO_3H. L'acide libre est coloré en bleu, l'anion et les sels sont colorés en rouge. Quant à sa force, celle-ci est plus grande que celle des acides organiques faibles et, comme on le sait, plus grande que celle de l'acide azolitmique du tournesol ordinaire. C'est pour cette raison que le rouge-congo est appliqué en chimie analytique, p. e. pour rechercher la présence d'acides minéraux dans le vinaigre, l'acide acétique étant sans influence distinctement

perceptible sur ce colorant, quand celui-ci est appliqué dans une concentration qui ne soit pas trop notable. Je me suis servi du colorant sous forme de papier-congo, préparé au moyen d'une solution dans l'alcool ordinaire contenant env. 1.0 gr. sur 10000 vol. d'alcool. La teinte qu'obtient ainsi le papier-buvard pur présente la sensibilité nécessaire.

En opérant avec des solutions équivalentes relativement concentrées (normales, $^1/_2$ ou $^1/_{10}$ norm.) des acides, on peut démontrer aisément les différences de teintes que provoquent les acides selon leur force relative. Cette teinte est d'autant plus colorée en bleu que l'acide est plus fort; les couleurs intermédiaires sont d'un bleu-verdâtre, ou violet plus ou moins prononcé et foncé, selon les acides employés. Le colorant est donc pour ainsi dire une mesure de la concentration des ions hydrogène.

Après avoir plongé un moment les feuillettes du papier-congo dans les acides, on peut comparer les teintes, en mettant le papier sur un fond blanc.

C'est ainsi qu'on peut démontrer la différence de la force chez les acides phosphorique et chlorhydrique (sol. norm.) et la différence

entre l'acide formique (0.0214) et l'acide acétique (sol. norm.) (0.0018) [1];

entre les acides glycolique (0.0152) resp. lactique (0.0138), comparés aux acides acétique (0.0018) resp. propionique ($\pm$ 0.002) (sol. norm.);

entre l'acide dibromosuccinique et l'acide succinique (sol. $^1/_{10}$ norm.);

et entre l'acide maléique (1.2) et l'acide succinique (0.0066) (sol. $^1/_2$ norm.).

L'augmentation progressive de la force est très distincte pour les séries suivantes:

---

[1]) Les nombres donnent les valeurs de K, déterminées d'après la conductibilité électrolytique.

acides acétique (0.0018), monochlor — (0.155), dichlor — (5.1) et trichloracétique (121?) (sol. $^1/_2$ norm.);
acides succinique (0.0066), malonique (0.163) et oxalique (10?) (sol. $^1/_2$ norm.);
acides succinique (0.0066), malique (0.0395) et tartrique (0.097) (sol. $^1/_2$ norm.).

Le papier-congo permet encore de prouver, que l'acide citrique (0.082) est un peu plus faible que l'acide tartrique (0.097) [1].

Il va sans dire qu'il ne s'agit ici que de différences qualitatives. Cependant l'on peut très bien évaluer la force relative d'un acide organique inconnu en le comparant au moyen du papier-congo à des acides connus. Il en est ainsi de l'acide vinylglycolique, étudié par M. VAN DER SLEEN [2]; j'ai pu très bien établir que la force de cet acide est intermédiaire de celles des acides formique et tartrique (0.021 et 0.097) et M. VAN DER SLEEN a trouvé par la mesure de la conductibilité électrolytique que K est égal à 0.045.

Il faudrait exécuter des expériences spéciales, p. e. au moyen d'un colorimètre, pour établir si l'acide du rouge-congo est assez fort pour pouvoir servir à la mesure quantitative de la force des acides organiques. L'on sait que le colorant employé par M.M. LELLMANN et SCHLIEMANN [3], le m-oxyanthraquinone, n'a pas donné de résultats concordants avec ceux qui ont été obtenus par d'autres méthodes.

Amsterdam, Juin 1899.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

---

[1]) Je possède un échantillon de papier-congo de date antérieure, dont j'ignore la méthode de préparation, qui permet de démontrer distinctement la différence de force chez les acides sulfurique et chlorhydrique (resp. phosphorique). Je n'ai pas réussi à le préparer de nouveau en faisant emploi du rouge-congo du laboratoire.

[2]) Voir la note suivante.

[3]) Ann. der Chemie 270, 204, 208; 274, 121.

Sur l'acide vinylglycolique (α-oxybuténique) et ses transformations,

PAR *M.* G. VAN DER SLEEN.

(*Communication provisoire*).

L'acide vinylglycolique $CH_2:CH.CHOH.COOH$, préparé en 1885 par M. LOBRY DE BRUYN en partant de l'acroléine, n'a été étudié qu'imparfaitement. [1]) Cependant la préparation de cet acide, qui est le représentant le plus simple des α-oxyacides non-saturés, n'est pas difficile, du moins en ce qui concerne son nitrile; on peut très bien, en suivant la voie indiquée par M. LOBRY DE BRUYN, préparer en un jour plus de 600 grammes d'acroléine [2]) et le transformer en nitrile brut.

---

[1]) Ce Rec. 4, 221. Le nom d'acide éthényl-glycolique est moins correct.

[2]) MM. WOHL et NEUBERG donnent dans le dernier numéro des „Berichte", p. 1352, un procédé de préparation de l'acroléine au moyen d'acide borique anhydre, qui serait préférable à la méthode ordinaire au bisulfate. Le rendement est de 50 p. 100 et l'absence de SO_2 présente quelques avantages.

Depuis deux ans environ nous nous servons pour la préparation de ± 600 grammes d'acroléine en une seule opération d'une grande marmite de Papin de 25 L. environ, remplie d'un mélange de 2 K.G. de glycérine brute et de 4 K.G. de bisulfate de potasse en poudre. Un

Un mémoire plus étendu sera publié plus tard; ici je veux communiquer seulement un abrégé des résultats. J'ai préparé le nitrile pur et son acétate, l'amide cristallisée qui peut servir aisément comme point de départ pour la préparation d'autres dérivés, et l'éther éthylique; j'ai étudié aussi l'amide bibromée et l'acide bibromé solides, dont le dernier a été obtenu déjà par M. Lobry de Bruyn. [1])

Une question intéressante qui se posait, vu les résultats remarquables obtenus par M. Fittig et ses collaborateurs, était celle de l'action des acides et des alcalis. M.M. Fittig et Ginsberg ont prouvé que l'acide phényl-α-oxycrotonique $C_6H_5.CH:CH.CHOH.COOH$ se transforme en acides γ- et α-cétonique isomères, et M.M. Fittig et Schaak ont constaté la facile transformation de l'acide α-oxy-penténique $CH_3.CH:CH.CHOH.COOH$ en acide lévulique $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$ au moyen de l'acide chlorhydrique. [2])

Les transformations que subit l'acide vinylglycolique sous l'influence de la soude et de l'acide chlorhydrique sont assez compliquées. J'ai rencontré tout au moins trois acides cristallisés, formés sous l'influence de la soude seule; l'un d'entre eux, un acide cétonique, est sans doute l'acide propionyl-

---

seau métallique ordinaire, dans lequel a été soudé un serpentin métallique de quelques mètres de longueur, et qui est refroidi par de l'eau coulante, sert de réfrigérant, et le récipient est refroidi par de la glace. La distillation est finie dans une heure et demie ou deux heures. L'eau qui passe avec l'acroléine est fractionnée à part, elle contient encore une quantité assez notable (80 grammes environ) d'acroléine. Pour notre but la présence de la petite quantité de SO_2 ne gêne pas; l'on sait du reste qu'on peut s'en débarrasser au moyen de PbO_2. Le rendement en acroléine est alors d'environ 30 p. 100 du poids de la glycérine, le rendement théorique étant de 56 p. 100 environ.

[1]) M. de Waal s'occupe déjà depuis quelque temps e. a. de la transformation de cet acide bibromé en acide érythrique (voir ce Rec. 4, 229; 17, 259).

[2]) Ann. der Chem. 299, 1, 11, 34. Kugel ibid. 50.

formique (α-céto-butanoïque) $CH_3 . CH_2 . CO . COOH$. Cet acide a été préparé par M.M. Claisen et Moritz [1]); seulement il n'est connu jusqu'ici que sous forme d'un liquide, ne se solidifiant pas à —15°, tandis que mon acide cristallise très bien. Je m'occupe à présent de son examen ultérieur; l'étude des autres acides n'est pas encore achevée.

Amsterdam, Juin 1899.

Labor. d. chimie organique
de l'Université.

---

[1]) Journ. Ch. Soc. 87, 691.

Les combinaisons benzaliques de quelques oxyacides,

PAR *M.M.* W. ALBERDA VAN EKENSTEIN ET
C. A. LOBRY DE BRUYN.

L'étude de la question de la configuration du ψ-tagatose, produit de transformation du galactose sous l'influence des alcalis, a rendu nécessaire de préparer la l-idite [1]). Dans ce but nous avons suivi la voie indiquée par M. EMIL FISCHER, c'est-à-dire transformation du l-xylose au moyen d'acide cyanhydrique en un mélange des acides idonique et gulonique et réduction du premier. La séparation des deux acides nommés, telle que l'a décrite M. FISCHER, est de longue durée; elle devient chose facile en appliquant la benzaldéhyde, car l'acide l-idonique forme directement un dérivé dibenzalique presque insoluble, tandis que l'acide l-gulonique ne s'y combine pas. L'on n'a qu'à agiter le mélange des sels de sodium avec de l'acide chlorhydrique et de la benzaldéhyde, pour voir bientôt se séparer l'acide dibenzalidonique: après recristallisation dans l'alcool méthylique bouillant on l'obtient pur.

Vu ce résultat nous avons examiné quelques dizaines d'oxyacides en ce qui concerne leur faculté de se condenser

---

[1]) Depuis plusieurs mois nous avons obtenu cet alcool à l'état cristallisé.

avec de la benzaldéhyde. Les résultats n'ont pas été très fructueux; trois autres acides seulement, à savoir les acides l-xylonique, d-saccharique et α-glucoheptonique ont donné des dérivés dibenzaliques [1]).

Les acides ont été pris à l'état de sel de sodium, parce que le rendement en combinaison benzalique peut être moins notable en se servant des acides libres, à cause de la formation rapide des lactones. Il a été constaté par quelques expériences comparées, qu'il en est ainsi pour l'acide idonique; pour l'acide saccharique il est pourtant sans influence perceptible, si l'on se sert d'un sel ou de l'acide libre. Le poids de la benzaldéhyde était environ égal à celui de l'acide (donc env. 2 mol.), la quantité d'acide chlorhydrique saturé (40 à 44 p. 100) fut prise deux fois plus grande environ. Nous avons fait emploi d'une machine à secouer.

Comme application du procédé décrit nous pouvons citer la préparation de l'acide l-xylonique en partant du xylose ordinaire. On ajoute à une solution de 10 gr. du sucre dans 50 c.M.^{3} d'eau 20 gr. de brome; après 24 h. de repos à la température ordinaire la couche de brome a disparu; on évapore au bain-marie pour chasser la majeure partie de l'acide bromhydrique, puis on décolore au moyen d'un peu de noir animal, on neutralise par de la soude et on agite le sel de sodium avec 10 gr. de benzaldéhyde et 20 gr. d'acide chlorhydrique saturé. Le contenu du flacon se prend bientôt en une masse cristalline qu'on peut recristalliser

---

[1]) Nous avons examiné aussi les acides tartrique, l-arabonique, l-ribonique, l-lyxonique, xylotrioxyglutarique, rhamnonique, isorhamnonique, d- et l-gluconique, l-gulonique, d- et l-mannonique, d-galactonique, d-talonique, iso-, d-manno- et l-idosaccharique, mucique, d-talo- et d-allomucique, α-rhamnohexonique, saccharinique et isosaccharinique, chitonique, malto-, lacto- et mélibionique, puis les acides obtenus par oxydation du glutose, du galtose et du formose au moyen de Br, les acides formés par addition de HCAz au glutose et au galtose. Donc en tout trente-six oxyacides.

Nous allons répéter pourtant l'examen de quelques-uns de ces acides en variant les circonstances.

dans l'alcool méthylique. Le rendement est d'environ 60 p. 100 en acide l-xylonique; on décompose facilement la combinaison benzalique par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué.

Nous avions l'espoir, vu le résultat obtenu avec le mélange des acides idonique et gulonique, de pouvoir séparer quelques mélanges d'acides comme celui des acides mucique et talomucique, obtenus d'après M. E. Fischer, en chauffant l'acide mucique avec de la quinoléine; cependant aucun des deux acides ne se combine avec la benzaldéhyde.

La détermination de la quantité des molécules de benzaldéhyde est très simple; en faisant bouillir les substances avec de l'acide sulfurique dilué et un peu de phénylhydrazine, la benzaldéhyde se sépare, au refroidissement, quantitativement sous forme de phénylhydrazone qu'on peut peser. L'analyse élémentaire avait prouvé d'abord que le dérivé de l'acide l-idonique contenait deux groupes benzal:

0.1445 gr. avaient donné 0.3406 CO_2 et 0.0706 H_2O
0.1633 „ „ „ 0.3876 „ „ 0.0805 „

Trouvé:			Calc. pour $C_6H_3O_7(C_7H_6)_2$
64.3	64.7	C	64.5
5.4	4.95	H	5.1

Puis 0.5 gr. ont été bouillis pendant 2 h. avec 15 cM³. d'acide sulfurique normal, 2 cM³. d'alcool et 0.5 gr. de phénylhydrazine. Après refroidissement les fines aiguilles de la benzalphénylhydrazone ont été filtrées, lavées et séchées à 100°. Le poids était de 0.518 gr. au lieu de 0.525 gr.

Les trois autres dérivés benzaliques ont été analysés de la même façon. On voit que le résultat est très suffisant.

Dérivé de l'acide:	Calculé:	Trouvé:
l-xylonique	pour 2 groupes benzal: 0.573 gr. $C_{13}H_{12}Az_2$	0.561
d-saccharique	Calculé pour un groupe: 0.322 gr.	0.342
α-glucoheptonique	„ „ „ „ 0.312 „	0.328

Les deux derniers acides ont réagi par conséquent avec une molécule de benzaldéhyde.

Il est intéressant de remarquer que les combinaisons

benzaliques des hexites peuvent être analysées également d'après la méthode donnée. 0.5 gr. de dibenzaldulcite, traités de la façon décrite, ont donné 0.542 gr. de benzalphénylhydrazone au lieu de 0.545.

Les dérivés mono- et dibenzaliques des oxyacides ont conservé leurs propriétés acides; ils donnent des sels.

Quelques propriétés des quatres combinaisons obtenues ont été réunies dans le tableau suivant.

ACIDES.	pt. d. fus.	$[\alpha]_D$ 0.4 p. 100 dans l'alc. méth.	dissous dans 10 c.M.³ (16 à 18°)		
			eau.	alc. éth.	alc. méth
dibenzal l-idonique.	215°	— 5°	25 m.gr.	30	35
„ l-xylonique.	199°	— 22°	12 „	54	48
monobenzal-d-saccharique.	215°	+ 84°	50 „	45	70
„ „ α-glucoheptonique	210°	— 59	65 „	60	175

Amsterdam, Juin 1899.

Préparation de formose au moyen d'hydroxyde de plomb amorphe,

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET W. ALBERDA VAN EKENSTEIN.

M. O. LOEW [1]) a prouvé que de très petites quantités d'oxyde de plomb ou de sels de plomb basiques engendrent déjà la condensation à peu près complète d'aldéhyde formique en formose. Nous avions constaté lors de nos recherches sur l'action transformatrice des corps alcalins sur les sucres réducteurs, que l'action de l'hydroxyde de plomb amorphe pur n'est pas identique à celle des alcalis proprement dits.

La méthode de M. LOEW peut avec avantage être légèrement modifiée en faisant emploi de l'hydroxyde de plomb amorphe spécialement préparé, au lieu de l'oxyde de plomb. On opère de la façon suivante: 500 cM^3. de formaline d'env. 40 p. 100, dilués dans 5 litres d'eau, sont additionnés de 20 gr. (env. 10 p. 100 du poids de l'aldéhyde) d'hydroxyde de plomb, puis chauffés pendant une heure dans un bain-marie bouillant. Le plomb est combiné alors à des acides organiques; le résidu sirupeux qu'on obtient après évaporation est débarrassé des sels de plomb, en précipitant sa solution dans un mélange d'alcools méthylique et éthylique par de l'éther; après filtration l'éther est distillé et le résidu évaporé jusqu'à consistence sirupeuse. Le pouvoir réducteur du sirop jaune sec est environ égal à

---

[1]) Ber. 21, 270; 22, 470.

celui du glucose; il accuse une teneur en sucres, correspondant à plus de 70 p. 100 de l'aldéhyde formique.

Si l'on chauffe pendant trois heures au lieu d'une heure, le rendement en formose reste le même; cependant si l'on prend une quantité d'hydroxyde de plomb plus notable, le rendement s'abaisse et la quantité des acides augmente.

Pour préparer l'hydroxyde de plomb amorphe, nécessaire à la condensation, on précipite la solution d'acétate de plomb basique, telle qu'elle est employée dans l'analyse des sucres, au moyen d'une lessive de potasse, on filtre et on lave à la trompe jusqu'à ce que l'hydrate ne retienne plus d'alcali. On fait sécher ensuite à la température ordinaire dans un exsiccateur; la masse qu'on obtient ainsi est réduite aisément en poudre, et contient encore quelques pour cents d'eau adhérente.

Il est fort remarquable que l'hydroxyde de plomb, précipité de la même solution au moyen d'ammoniaque et appliqué dans les mêmes circonstances, est pour ainsi dire inactif par rapport à l'aldéhyde formique. Il paraît être cristallin. Cette différence entre les deux formes de l'hydroxyde de plomb se manifeste également par rapport aux sucres.

Si, au lieu de l'hydroxyde de plomb amorphe, l'on se sert de la potasse, de la soude ou des hydroxydes précipités amorphes de zinc, de cuivre ou de cadmium, aucune trace de formose ne se forme. En employant de la chaux (10 p. 100 de CaO du poids de l'aldéhyde), et en opérant dans les mêmes circonstances, on ne transforme que 6 p. 100 en formose; avec 30 p. 100 de chaux un rendement maximum de 20 p. 100 seulement est atteint.

M. Loew a émis déjà l'idée, que l'action condensatrice si notable des combinaisons basiques de plomb est due à la formation intermédiaire de combinaisons, se décomposant facilement.

Amsterdam, Juin 1899.

Influence de l'eau sur la vitesse de formation des éthers ordinaires,

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET ALPH. STEGER.

Dans notre mémoire antérieur sur l'influence de l'eau sur la vitesse de transformation de l'orthodinitrobenzène par le méthylate et l'éthylate de sodium [1]) nous avons démontré, d'abord que les coefficients de vitesse de réaction continuent à rester constants même en additionnant une quantité d'eau qui va jusqu'au poids égal de l'alcool, puis que cette addition d'eau fait diminuer la vitesse de réaction de l'éthylate de soude et fait monter celle du méthylate.

Nous avons remarqué alors que, pour la réaction nommée, nous étions forcés de mettre fin à nos expériences après avoir achevé celles qui étaient faites avec les alcools de 50 p. 100, à cause de la solubilité toujours décroissante de l'orthodinitrobenzène. Il aurait été bien intéressant d'avoir pu continuer ces déterminations jusqu'à l'eau pure, surtout parce que la série des constantes montantes de l'alcool méthylique et celle des constantes diminuantes de l'alcool éthylique auraient nécessairement dû s'approcher dès une certaine teneur des deux alcools en eau, pour se rencontrer pour la réaction entre le dinitrobenzène et l'alcali aqueux pur.

---

[1]) Ce Rec. 18. p. 41.

Nous avons pu annoncer cependant qu'une autre réaction, celle de la formation des éthers ordinaires, notamment la réaction à laquelle prend part l'iodure de méthyle, a pu être étendu pour toutes les dilutions des deux alcools jusqu'à l'eau pure.

Nous avons étudié les quatre réactions entre l'éthylate et le méthylate de sodium et les iodures d'éthyle et de méthyle, réactions qui, pour les alcools purs, ont été étudiées déjà par M.M. Conrad, Hecht et Brückner [1]). La solubilité de l'iodure d'éthyle dans les alcools dilués d'eau étant moindre que celle de l'iodure de méthyle, nous n'avons pas pu étendre nos recherches avec cet iodure jusqu'à l'eau pure; la dilution extrême pour la réaction $C_2H_5ONa + C_2H_5I$ a été de 30 p. 100 de l'alcool sur 70 p. 100 d'eau, pour la réaction $CH_3ONa + C_2H_5I$ elle a été de 40 p. 100 de l'alcool. Comme nous venons de le remarquer, la solubilité de l'iodure de méthyle dans l'eau pure est assez considérable (plus de 10 gr. p. L. [2])), pour permettre l'étude de la réaction:

$$CH_3I + NaOH = CH_3ONa + NaI.$$

L'alcool éthylique absolu, qui a servi à la préparation des alcools dilués, a été préparé par échauffement avec de la chaux à 100° et distillation consécutive, répétés trois fois; l'alcool méthylique de la fabrique de Kahlbaum était de 99.95 p. 100 et fut employé tel quel. L'eau avait été redistillée avec de l'acide phosphorique et débarrassée de l'acide carbonique dissout.

Les iodures de méthyle et d'éthyle ont été préparés de

---

[1]) Z. f. phys. Ch. 3. 450; 4. 273, 631; 5. 289; 7. 274, 283.

[2]) Bardy et Bordet ont trouvé une solubilité de 1 vol. CH_3I sur 125 vol. d'eau (Beilstein I. 189).

la façon ordinaire; leurs points d'ébullition étaient resp. de 44° et de 72°.

Les solutions basiques ont été préparées en partant des alcoolates purs, qui furent dilués par la quantité nécessaire d'eau; la soude employée dans l'expérience avec l'eau pure était de 99 p. 100.

Pour chaque expérience nous avons fait emploi de ballons jaugés de 255 cM.^{3}; ce volume permit de faire cinq titrages avec 50 cM^3.; les iodures [1.5 à 2 gr. pour chaque expérience] furent pesés dans de petites boules en verre mince, celles-ci mises dans le ballon de 255 cM^3., qui contenait une quantité connue d'alcool absolu, puis brisées. On ajoutait ensuite 25 cM^3. de la solution de l'alcoolate et la quantité correspondante d'eau; par addition d'alcool dilué on remplit jusqu'à 255 cM^3. Le contenu du ballon fut partagé sur cinq petits flacons bien purifiés par portions de 50 cM^2.; ces flacons furent mis dans un thermostate chauffé à 25°, et l'expérience commença 10 min. après.

Il résulte de la description du mode d'opérer que nous n'avons pas fait réagir des quantités équivalentes des deux substances; la grande volatilité des deux iodures ne permit pas le pesage exact d'une quantité déterminée; pour le calcul il fallait donc appliquer les formules plus compliquées des réactions bimoléculaires avec excès d'une des substances réagissantes. Le titrage fut fait au moyen d'acide sulfurique et de phénolphtaléine. La normalité de cet acide était de 0,0855 pour toutes les expériences; celle de la solution de $NaOC_2H_5 = 0,4958$, et celle de la solution de $NaOCH_3 = 0,4988$. La température était de 25°.

Voici les résultats des expériences:

I. Réaction: $NaOC_2H_5 + CH_3I$. Alc. éthyl.

Alc. absolu. 1.7198 gr. CH_3I.			Alc. de 90 p. 100. 1.5679 gr. CH_3I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	26.87		0 h. 0 m.	26.7	
1 30	19.4	0.1905	2 44	17.7	0.158
2 37	16.1	1906	3 51	15.67	157
3 36	14.15	1865	8 41	10.7	157
8 37	8.6	1867	21 58	6.47	149
	moy. = 0.189			moy. = 0.155	

Alc. de 80 p. 100. 1.8652 gr. CH_3I.			Alc. de 70 p. 100. 1.9279 gr. CH_3I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	26.85		0 h. 0 m.	27.27	
3 7	17.25	0.119	3 28	19.38	0.0885
4 15	14.8	127	4 28	17.97	876
8 51	10.2	119	9 2	13.5	865
22 15	5.24	111	22 35	8.22	802?
	moy. = 0.12			moy. = 0.087	

Alc. de 60 p. 100. 1.7279 gr. CH_3I.			Alc. de 50 p. 100. 1.568 gr. CH_3I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	27.6		0 h. 0 m.	28.13	
3 54	20.3	0.0668	7 28	19.3	0.0488
5 4	18.8	664	9 20	18.08	477
9 13	15.2	638	22 7	13.—	460
	moy. = 0.066		26 43	12.2	412
				moy. = 0.046	

Alc. de 40 p. 100. 1.7268 gr. CH_3I.			Alc. de 30 p. 100. 1.7131 gr. CH_3I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	28.07		0 h 0 m.	28.1	
5 40	21.83	0.0357	7 6	22.63	0.0243
19 17	14.34	357	18 51	17.43	233
24 49	13.3	319	30 42	14.5	220
43 11	9.5	319		moy. = 0.023	
	moy. = 0.034				

Alc. de 20 p. 100. 1.6956 gr. CH_3I.			Alc. de 10 p. 100. 1.4854 gr. CH_3I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	27.7		0 h. 0 m.	28.4	
18 17	21.2	0.0123	30	21.6	0.00729?
30 17	18.8	115	53 45	18.92	649
53 45	15.61	107	90 50	16.35	566
91	12.4	101	140 30	13.4	556
	moy. = 0.011			moy. = 0.0062 [1])	

a			eau pure		b
1.8527 gr. CH_3I.			1.8073 gr. CH_3I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	24.1		0 h. 0 m.	31.0	
48 30	18.05	0.0043	43 10	23.9	0.00463
74 30	17.17	35	67	22.15	404
115 30	13.95	39	115	18.5	401
163	12.55	34	140	16.85	416
	moy. = 0.0038			moy. = 0.0042	

[1]) Une seconde expérience a donné 0.0061 [moy. de 635, 564 et 629].

II. Réaction: $NaOCH_3 + CH_3I$. Alc. méthyl.

Alc. abs. 1.7805 gr. CH_3I.				Alc. de 90 p. 100. 1.8422 gr. CH_3I.			
temps.		acide.	const.	temps.		acide.	const.
0 h.	0 m.	27.75		0 h.	0 m.	27.75	
23	12	13.6	0.0315	21	34	12.47	0.0377
27	12	12.6	310	25	24	11.32	377
95	15	5.16	322	94	0	3.85	405?
119	30	4.05	343	118	0	3.25	384
		moy. = 0.032				moy. = 0.038	

Alc. de 80 p. 100. 1.8374 gr. CH_3I.				Alc. de 70 p. 100. 1.8449 gr. CH_3I.			
temps.		acide.	const.	temps.		acide.	const.
0 h.	0 m.	27.48		0 h.	0 m.	27.85	
21	25	11.8	0.0414	21	15	12.0	0.0410
25	13	10.78	409	25	3	10.5	432
94	10	3.85	405	93	30	3.58	439
117	30	2.9	431	117	15	2.7	464
		moy. = 0.0415				moy. = 0.0435	

Alc. de 60 p. 100. 1.8341 gr. CH_3I.				Alc. de 50 p. 100. 1.7954 gr. CH_3I.			
temps.		acide.	const.	temps.		acide.	const.
0 h.	0 m.	26.65		0 h.	0 m.	27.16	
20		12.17	0.0411	18	30	13.4	0.0393
23	45	11.05	407	41	45	8.3	383
92	15	4.5	346?	90	15	4.48	388
		moy. = 0.041				moy. = 0.039	

Alc. de 40 p. 100. 1.884 gr. CH_3I.			Alc. de 30 p. 100. 1.6623 gr. CH_3I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	28.1		0 h. 0 m.	28.35	
21 32	14.5	0.0305	19 53	17.55	0.0232
42 45	9.25	295	43 15	13.55	193
91 15	5.2	278	91 30	8.5	205
	moy. = 0.029		122 30	7.37	200
				moy. = 0.021	

Alc. de 20 p. 100. 1.832 gr. CH_3I.			Alc. de 10 p. 100. 1.7978 gr. CH_3I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	28.16		0 h. 0 m.	28.25	
17 45	19.8	0.0137	41 30	18.8	0.00816
41	15.15	138	89 45	13.3	849
89 30	9.85	135	120 30	11.37	833
	moy. = 0.014		162 30	9.9	770
				moy. = 0.0082	

III. Réaction: $NaOC_2H_5 + C_2H_5I$. Alc. éthyl.

Alc. abs. 1.8331. gr. C_2H_5I.			Alc. de 90 p. 100. 1.7917 gr. C_2H_5I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	28.2		0 h. 0 m.	28.3	
3 8	26.25	0.0173	23 8	19.35	0.0151
23 12	18.4	170	32 50	17.2	150
33 15	16.8	163	47 30	14.5	154
47 45	13.7	166	96 30	10.3	145
	moy. = 0.0168			moy. = 0.015	

Alc. de 80 p. 100. 1.9321 gr. C_2H_5I.			Alc. de 70 p. 100. 1.9364 gr. C_2H_5I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	28.26		0 h. 0 m.	28.27	
22 35	20.07	0.0124	22 20	21.15	0.0106
32 10	17.95	123	31 45	18.87	108
47	15.4	120	47	16.4	106
96 45	10.77	117	96	11.9	99
	moy. = 0.012			moy. = 0.0105	

Alc. de 60 p. 100. 1.9859 gr. C_2H_5I.			Alc. de 50 p. 100. 1.9335 gr. C_2H_5I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	28.34		0 h. 0 m.	28.6	
31 22	20.1	0.00868	31 6	21.6	0.00709
46 45	17.3	905	46 40	19.22	713
95 10	12.9	828	95	14.47	700
122 45	10.9	854	122 30	12.85	680
	moy. = 0.0086			moy. = 0.0070	

Alc. de 40 p. 100. 1.9665 gr. C_2H_5I.			Alc. de 30 p. 100. 1.6051 gr. C_2H_5I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	27.4		0 h. 0 m.	28.4	
92 30	15.24	0.00595	47 15	21.4	0.00591
116 0	13.4	619	97 40	18.15	507
188 0	10.4	593	141 45	16.05	488
236 30	8.8	604	244	12.7	482
	moy. = 0.0060			moy. = 0.0052	

V. Réaction $NaOCH_3 + C_2H_5I$. Alc. méthyl.

Alc. abs. 1.8382 gr. C_2H_5I.			Alc. de 90 p. 100. 1.8853 gr. C_2H_5I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	28.2		0 h. 0 m.	28.16	
18 47	24.93	0.00513	42 30	19.92	0.00702
44 5	21.37	535	67 20	17.5	654
67 30	19.0	532	90 50	14.93	723
91	17.27	519	115 30	13.7	663
	moy. = 0.00525			moy. = 0.0068	

Alc. de 80 p. 100. 1.861 gr. C_2H_5I.			Alc. de 70 p. 100. 1.6097 gr. C_2H_5I		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	28.17		0 h. 0 m.	28.48	
42	19.42	0.00811	43 45	19.38	0.00937
66 50	16.43	786	68 15	16.43	978
90 30	14.5	769	91 50	14.63	953
115	12.7	686?	119	13.05	965
	moy. = 0.0079			moy. = 0.0096	

Alc. de 60 p. 100. 1.8348 gr. C_2H_5I.			Alc. de 50 p. 100. 1.7978 gr. C_2H_5I.		
temps.	acide.	const.	temps.	acide.	const.
0 h. 0 m.	28.4		0 h. 0 m.	28.57	
42 20	18.14	0.00991	42 15	18.38	0.00981
67	15.56	922	66 45	15.25	1010
90 20	13.5	921	90 10	13.62	945
115 30	11.15	1021	115 20	11.75	979
	moy. = 0.0096			moy. = 0.0098	

Alc. de 40 p. 100. 1.8043 gr. C_2H_5I

temps.		acide.	const.
0 h	0 m	28.2	
42	40	18.15	0.00996
90	40	13.35	966
115	40	11.74	974
			moy. = 0.0098

Les expériences avec l'iodure d'éthyle n'ont pu être poussées plus loin que jusqu'aux concentrations indiquées (30 p. 100 pour l'alcool éthylique et 40 p. 100 pour l'alcool méthylique) à cause de la trop petite solubilité de cet iodure.

En examinant les tableaux on remarquera que pour les alcools dilués la constance des chiffres obtenus dans chaque expérience n'est pas aussi bonne que dans le cas du dinitrobenzène, étudié par nous antérieurement [1]; on peut constater un abaissement graduel pour toutes les expériences avec l'alcool éthylique dilué dans la réaction I. Ceci peut être dû en partie à la circonstance que la tension de vapeur des iodures, surtout celle des solutions dans les alcools dilués, est assez notable; la concentration des iodures dans les flacons différents d'une seule expérience peut avoir varié un peu [2]. D'autre part il n'est pas impossible que la concentration des ions réagissants subit un changement pendant la marche de la réaction. M.M. Conrad, Hecht et Brückner [3] et l'un de nous [4] ont prouvé que la formation des éthers est une réaction entre ions, ou plutôt est une réaction à laquelle des ions prennent part et qui éprouve l'influence de toutes les circonstances qui en changent la concentration.

---

[1]) Ce Rec. 18. 14.

[2]) Il faut se garder contre le remplissage des pipettes par aspiration, la peau de la bouche étant attaquée par les vapeurs des iodures.

[3]) l. c.

[4]) A. Steger, ce Rec. 18. 13.

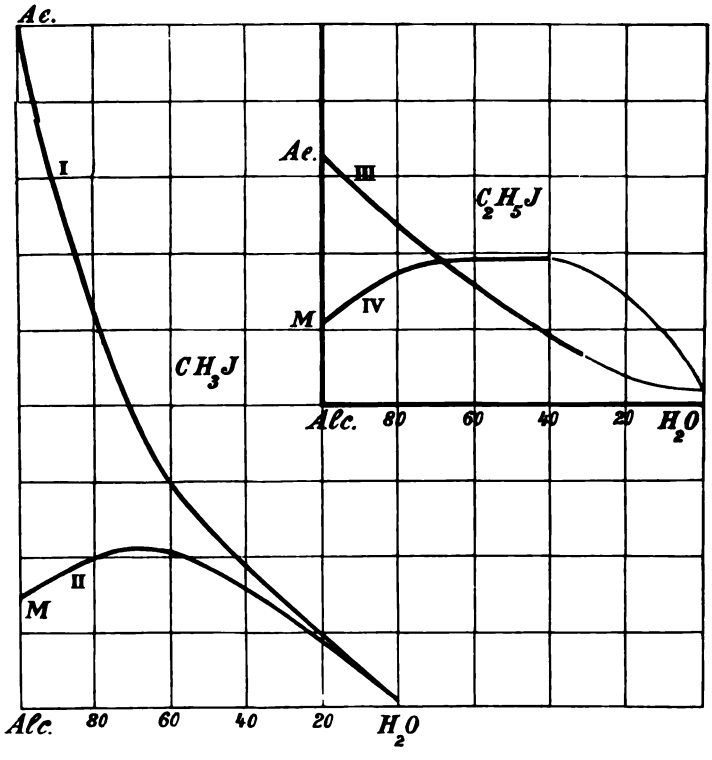
Il est assez probable qu'un tel changement de la concentration des ions Na ait lieu pendant le cours d'une expérience avec les alcools dilués, parce que la dissociation électrolytique du $NaOC_2H_5$ ($NaOCH_3$) ne sera pas la même que celle du NaI, qui prend naissance pendant la réaction [1]). Pour pouvoir éclaircir ce point il faudrait connaître la conductibilité électrolytique du $NaOC_2H_5$ (OCH_3) et du NaI dans les alcools dilués d'eau.

Quoiqu'il en soit, il est hors doute qu'il est permis tout de même de parler de constantes de réaction, surtout dans les expériences avec l'alcool méthylique, et qu'en général l'influence de l'eau sur la vitesse de formation des éthers peut être déduite des résultats obtenus. L'on voit par conséquent que les constantes de réaction persistent à exister, non seulement pour les alcools de 100 jusqu'à 50 p. 100 (ce qui a été prouvé déjà par les expériences avec l'o-dinitrobenzène), mais tout aussi bien (surtout pour l'alcool méthylique) pour les alcools aqueux de 50 p. 100 jusqu'à l'eau pure.

Les constantes trouvées ont été réunies dans le tableau suivant; la figure ci-jointe en donne la représentation graphique.

	I. $NaOC_2H_5+CH_3I$.	II. $NaOCH_3+CH_3I$.	III. $NaOC_2H_5+C_2H_5I$.	IV. $NaOCH_3+C_2H_5I$.
c. abs.	0.189	0.032	0.0168	0.00525
) p. 100	155	38	15	68
	12	415	12	79
	087	435	10[illegible]	96
	066	41	086	96
	046	39	070	98
	034	29	060	98
	023	21	052	
	011	14		
	0062	082		
eau	0040	040		

[1]) Ceci ne vaut pas d'une façon perceptible pour les alcools absolus. Stegger, l. c. p. 37.



On peut en tirer quelques conclusions; d'abord il est clair que, comme dans le cas avec l'o-dinitrobenzène, les réactions I et III, dans l'alcool éthylique, se ralentissent par l'addition d'eau; pour la réaction avec l'iodure de méthyle la transformation en éther méthyl-éthylique dans l'alcool absolu éthylique marche environ 50 fois plus vite que celle en alcool méthylique au moyen de la soude aqueuse (I); pour la transformation avec le méthylate de sodium cette relation n'est que d'environ 8 à 1 (II). Il est également clair que, pour les réactions avec l'alcool méthylique (II et IV), l'addition d'eau commence d'abord à accélérer la transformation, pour tomber ensuite jusqu'au nombre de la soude aqueuse (II); il est curieux que pour la réaction entre C_2H_5I et $NaOCH_3$ (IV) l'accélération commence par être assez notable, tandis que

pour l'intervalle de 70 p. 100 à 40 p. 100 les coefficients de réaction restent à peu près les mêmes. Il faut que, pour les réactions dans les alcools méthyliques de 30, 20 et 10 p. 100 (qui ne se prêtent pas à une étude exacte à cause du peu de solubilité du C_2H_5I dans ces alcools), un abaissement également très notable ait lieu, parce que la marche des nombres dans la réaction III fait prévoir que la constante de la réaction $C_2H_5I + NaOH = C_2H_5OH + NaI$ est de beaucoup plus petite que celle avec le CH_3I. L'on sait du reste par l'étude de M.M. Conrad, Hecht et Brückner que le dernier iodure réagit beaucoup plus vite que son homologue supérieur.

Dans notre mémoire antérieur sur l'o-dinitrobenzène nous avons tiré la conclusion, que le sodium dans un milieu d'alcool et d'eau, même à poids égaux, est lié principalement à l'alcool; la proportion d'éthylate et d'hydrate de sodium (en molécules) serait d'environ 20 à 1, de méthylate et d'hydrate même d'environ 150 à 1. Nous pouvons citer encore en faveur de cette conclusion le résultat de l'expérience suivante. 5 Gr. de Na ont été dissous dans un demi-litre d'alcool-eau de 50 p. 100; après avoir ajouté 32 gr. (1 mol.) de C_2H_5I, la solution a été maintenue à 25° pendant 8 jours. L'éther formé a été séparé, d'abord en distillant environ 50 c.M³, puis après avoir ajouté du $CaCl_2$ pour retenir l'alcool, en fractionnant à deux reprises; ainsi avons-nous obtenu ± 11.5 gr. d'éther, tandis que 32 gr. C_2H_5I correspondent à 15.5 gr. de ce corps. Vu les pertes inévitables l'on a le droit de conclure que presque tout l'iodure s'est transformé en éther.

Quelques remarques restent encore à faire en ce qui concerne le rapport entre les vitesses de transformation et le degré de dissociation électrolytique des corps réagissants. L'un de nous [1]) a prouvé, comme il a été remarqué déjà, que la vitesse de formation des éthers éprouve l'influence

---

[1]) Ce Rec. 18. 13.

de toutes les circonstances (dilution [1]), présence d'un même ion) qui font changer la concentration des ions et de telle manière, que l'augmentation de cette concentration fait monter la vitesse et sa diminution l'abaisse. Il est pourtant curieux que des deux réactions I et II avec les deux alcools absolus, celle pour laquelle la dissociation électrolytique est le moins notable (le réaction entre $NaOC_2H_5$ et CH_3I dans un milieu d'alcool éthylique) marche environ 6 fois plus vite que celle ($NaOCH_3 + CH_3I$ en alcool méthylique), dont les substances réagissantes sont dissociées à un degré plus notable. Car il résulte de plusieurs travaux, notamment de ceux de M.M. Völlmer, Kerler et Carrara, que le pouvoir de dissociation de l'alcool méthylique (du moins quand il est déduit de la conductibilite électrolytique) est de beaucoup plus considérable que celui de l'alcool éthylique; ceci sera aussi valable sans doute pour l'éthylate de sodium, comparé au méthylate [2]). Cependant, ce qui est bien connu, le dernier corps est moins apte à réagir que l'éthylate, tandis que pour les iodures c'est le contraire qui a lieu.

Une même remarque peut être faite, si l'on compare les transformations I ($NaOC_2H_5 + CH_3I$) et IV ($NaOCH_3 + C_2H_5I$) dans les alcools absolus; elle donnent lieu au même état final (formation de $CH_3OC_2H_5$); les rapports des vitesses de réaction est d'environ 30 à 1 [3]). La réaction la plus lente de ces deux a lieu dans l'alcool méthylique, quoique celui-ci, comme il a été remarqué, possède non seulement un pouvoir de dissociation plus grand que l'alcool éthylique, mais exerce aussi, comme dissolvant, une influence accélératrice plus notable que ce dernier [4]). Il nous paraît donc bien évident, que les transformations qui passent dans un

---

[1]) Voir les mémoires de Conrad, Hecht et Brückner.

[2]) La conductibilité de $NaOCH_3$ a été mesurée par M. Carrara; celle du $NaOC_2H_5$ n'est pas encore connue.

[3]) M.M. Hecht, Conrad et Brückner ont trouvé un rapport d'env. 26 à 1.

[4]) Menschutkin, Z. phys. Ch. 6. 41: Carrara, ibid. 16. 735.

milieu autre que l'eau peuvent dépendre non seulement du degré de dissociation électrolytique, mais simultanément d'autres circonstances inconnues.

L'un de nous a prouvé par des expériences qui portent un caractère provisoire, que les iodures de méthyle et d'éthyle, dissous dans les alcools, sont des non-électrolytes [1]); il sera peut-être plus correct de dire que cette conductibilité n'est presque pas perceptible. Il est probable qu'une dissociation minime existe et que celle-ci soit un peu plus notable pour le CH_3I que pour le C_2H_5I. Dans ce cas il n'existera pas de différence principielle entre les deux réactions

$$HI + NaOH = NaI + HOH \text{ et}$$
$$CH_5I + NaOCH_3 = NaI + CH_3OCH_3,$$

en tant qu'elles sont considérées toutes les deux comme des réactions de ions, abstraction faite d'autres circonstances qui exercent une influence.

Il sera nécessaire d'étudier les réactions du même genre que celles dont traite ce mémoire d'une façon plus étendue dans les alcools aqueux, contenant peu d'alcool (p. e. de 25 jusqu'à 0 p. 100), parce que les solutions de Na dans ces mélanges (notamment de l'alcool éthylique) ne peuvent pas contenir beaucoup d'alcoolate.

Amsterdam, Juin 1899.

Laboratoire de Chimie Organ.
de l'Université.

---

[1]) Ce Rec. 18. 34 note. L'addition des iodures d'éthyle et de méthyle aux alcools n'exerçait aucune influence perceptible en opérant avec l'appareil ordinaire de KOHLRAUSCH-OSTWALD.

Corps aromatiques nitrés. XIII.
Sur la substitution du groupe nitro par oxyméthyle et oxyéthyle.

A. *Préparation du para-oxyméthyl (éthyl)-benzonitrile,*

PAR *M.M.* W. REINDERS et W. E. RINGER.

Il y a une quinzaine d'années, M. LOBRY DE BRUYN [1]) a transformé le métadinitrobenzène en $C_6H_3AzO_2 . CAz . OCH_3$ 6 . 1 . 2 et $C_6H_3AzO_2 . CAz . OC_2H_5$ 6 . 1 . 2 par l'action du cyanure de potassium en solution méthyl- resp. éthylalcoolique. Il a prouvé, que le groupe AzO_2 de ces deux corps se laisse substituer facilement par oxyméthyle et oxyéthyle au moyen des alcoolates alcalins. Ensuite il a démontré que ce même groupe AzO_2, quand il occupe par rapport à un autre groupe nitro les places ortho ou para, peut également être remplacé par oxyméthyle et oxyéthyle. [2])

Vu ces résultats il était probable que le groupe cyanogène serait à même de communiquer à un groupe AzO_2 la faculté d'être remplacé aisément par d'autres groupes (hydroxyle, amido, oxyalkyle), toutes les fois que ces deux groupes occuperaient les places ortho et para. C'est pour cette raison que nous avons examiné la conduite du paranitrobenzonitrile vis-à-vis du méthylate et de l'éthylate de sodium. Au cas où une substitution aurait lieu il faudrait que, outre du

---

[1]) Ce Rec. 2. (1883). 205, 219.

[2]) Ce Rec. 2. 236. Pour les substances trois fois nitrées voir 9. 208 etc.

nitrite de sodium, les nitriles des acides paraoxyméthyl- et oxyéthylbenzoïques, inconnus jusqu'ici, prissent naissance. [1])

Le résultat de nos expériences a pleinement confirmé ces suppositions.

Le paranitrobenzonitrile a été préparé en partant de la paranitraniline, d'après la méthode de M. Sandmeyer. [2]) Le produit brut brun-foncé fut purifié par recristallisation, d'abord dans l'eau chaude, ensuite dans l'alcool, auquel on avait ajouté quelques gouttes de soude qui se combinait à des substances résineuses. Après quelques recristallisations dans l'alcool on obtenait le paranitrobenzonitrile sous forme de feuillettes jaune-clair, fondant à 147°; 140 gr. de nitraniline en ont donné env. 70 gr.

---

a. p. $C_6H_4AzO_2 . CAz + NaOCH_3$.

Par quelques expériences provisoires il avait été établi, qu'en faisant bouillir le p. nitrobenzonitrile avec du méthylate de sodium, contenant env. 20 gr. Na par litre, la formation de nitrite s'accuse déjà après quelques minutes, mais qu'il faut pourtant bouillir pendant env. 8 h. avant que la substitution soit complète. Dans les expériences définitives 10 gr. du nitrobenzonitrile ont été bouillis à refrigérant ascendant pendant 8 h. avec 90 c. c. ($1^1/_8$ mol.) d'une solution de méthylate de sodium, contenant 19.4 gr. Na par litre. Le liquide qui ne s'était que peu coloré fut acidulé légèrement par de l'acide chlorhydrique, et l'alcool méthylique fut distillé. Le résidu consistait en une solution aqueuse de sel, sur laquelle nageait une huile; après l'avoir lavé par de l'eau, le nouveau produit fut distillé dans un courant

---

[1]) Pour les dérivés ortho voir la note suivante de M. W. Ringer.

[2]) Ber. 18, 1492.

de vapeur; au refroidissement il se solidifiait. Une recristallisation dans l'alcool de 50 p. 100 donnait des aiguilles blanches, fondant à 59°.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants:

0.2122 gr. ont donné 0.5586 gr. CO_2 et 0.0989 gr. H_2O.
0.1711 „ „ „ 0.4495 „ „ „ 0.0782 „ „
0.1912 „ „ „ 17.8 c. c. d'Az (758 m. m. à 16°).

	Trouvé:		Calculé p. $C_6H_4.CAz.OCH_3$:
C	71.8	71.6	72.2
H	5.2	5.1	5.25
Az	10.8	—	10.5

Le p. oxyméthylbenzonitrile est très soluble dans les dissolvants organiques ordinaires. Il peut être distillé sans décomposition notable; voici la liste des points d'ébullition à pressions différentes.

Press.	18.5 m. m.	pt. d'éb.	137°.6	press.	94 m. m.	pt. d'éb.	181°.4
„	31 „	„	151°.6	„	191 „	„	204°.8
„	53 „	„	164°.1	„	277 „	„	218°
„	55 „	„	165°.6	„	760 „	„	240°.1

0.5 Gr., bouillis pendant env. 2 h. avec de la soude aqueuse contenant un peu d'alcool pour faciliter la dissolution du nitrile, puis acidulés par de l'acide chlorhydrique, ont donné des aiguilles qui avaient le point de fusion (env. 180°) de l'acide paraoxyméthylbenzoïque.

---

b. p. $C_6H_4CAz.AzO_2 + NaOC_2H_5$.

L'on sait par les expériences de quelques chimistes [1]) que l'éthylate de sodium, dans son action sur les substances nitrées aromatiques, diffère du méthylate par une action réductrice beaucoup plus notable; lors de cette action réductrice des substances azoxiques ou des corps résineux pren-

[1]) Michler Ber. 7. 423; Klinger et Pitschke. Ber. 18. 2251; Lobry de Bruyn, ce Rec. 13. 125.

nent naissance dans des circonstances où le méthylate ne réduit que lentement. L'on pourrait donc s'attendre à la possibilité, qu'en appliquant l'éthylate de sodium la réduction du groupe nitro l'emporterait sur sa substitution. L'expérience a fait voir qu'il en est réellement ainsi, même à un tel degré que la formation du produit de substitution $C_6H_4CAz.OC_2H_5$ n'est qu'une réaction très accessoire, au lieu d'être à peu près quantitative comme dans le cas du méthylate. Quelques essais ont démontré, qu'il vaut mieux opérer à la température de l'alcool bouillant qu'à une température de 40° à 45°. En faisant bouillir 10 gr. du p. nitrobenzonitrile avec de l'éthylate de sodium très dilué (3 at. de Na sur $^1/_2$ L. d'alcool) pendant 10 h., on peut séparer de la masse résineuse, débarrassée de l'alcool, au moyen d'un courant de vapeur d'eau, env. 1 gr. d'une substance cristallisée sous forme d'aiguilles blanches, fondant à 57°. Du nitrite s'était formé.

L'analyse élémentaire a prouvé que le groupe AzO_2 avait été éliminé; elle a donné le résultat suivant:

0.216 gr. ont donné 19.2 c. c. d'Az (Bar. 767 à 26°).
Trouvé: 10.0 d'Az., Calculé p. $C_6H_4CAz.OC_2H_5$: 9.5 p. 100.

Amsterdam, Juillet 1899.

Labor. de Chimie organique
de l'Université.

B. *Préparation de l'ortho-oxyméthyl (éthyl)-benzonitrile,*

PAR *M.* W. E. RINGER.

Dans le but d'établir si le groupe nitro qui, par rapport au groupe cyanogène, occupe la place ortho du noyau benzénique, est capable d'une substitution directe p. e. par oxyalkyle, il faudrait préparer le représentant le plus simple des orthonitronitriles, à savoir le nitrile de l'acide o-nitrobenzoïque. C'est ce que j'ai fait en remplaçant le groupe AzH_2 de l'o-nitraniline par le groupe cyanogène, en appliquant la méthode de M. SANDMEYER. Le produit brut brun fut recristallisé à quelques reprises dans une quantité notable d'eau bouillante. Les cristaux jaune clair du nitronitrile étaient suffisamment purs pour les expériences ultérieures.

---

a. $o.C_6H_4.CAz.AzO_2 + NaOCH_3$.

Après qu'une expérience préliminaire eût prouvé que le méthylate de sodium fait naître du nitrite, surtout en faisant bouillir les solutions, j'ai pris des portions de 5 à 15 gr. de l'o-nitrobenzonitrile avec 200 à 600 c. c. d'alcool méthylique absolu, et une quantité d'une solution très concentrée de $NaOCH_3$ égale à 3 mol. Le mélange fut bouilli à réfrigérant ascendant pendant 12 à 15 h., puis neutralisé par de l'acide chlor-

hydrique et l'alcool distillé. Je fis passer par le résidu huileux un courant de vapeur d'eau; le distillatum fut épuisé par de l'éther, la solution éthérée fut séchée et l'éther distillé. L'huile jaune-clair qui restait a été distillée également; son point d'ébullition était de 260°; 5 gr. ont donné environ 4 gr. du nouveau produit; le rendement est donc à peu près quantitatif.

L'analyse élémentaire a prouvé que la nouvelle substance est le corps $C_6H_4 . CAz . OCH_3$.

0.2104 gr.	ont donné	0.5514 gr.	CO_2	et	0.1015 gr.	H_2O	
0.1972 „	„ „	0.5233 „	„	„	0.0929 „	„	
0.4246 „	„ „	40.65 c. c.	d'Az	(bar.	760	t = 20°)	
0.3792 „	„ „	33.85 „	„	(„	768	t = 16°)	

	Trouvé:		Calculé:
C	71.5	72.3	72.1
H	5.3	5.2	5.2
Az	10.9	10.5	10.5

La densité de l'huile $d\,\frac{5}{15} = 1.095$. Refroidie à — 20° elle ne se solidifiait pas; cependant, placée dans un mélange d'acide carbonique solide et d'alcool, elle se prit en une masse cristalline, dont le point de fusion d'après quelques déterminations fut trouvé à + 24°.5. La substance reste donc aisément en surfusion; par cristallisation lente de la substance pure on peut obtenir de beaux cristaux; leur poids spécifique, déterminé d'après la méthode à suspension dans de l'acide sulfurique dilué, fut trouvé de 1.237 à 15°.

Les points d'ébullition ont été déterminés à des pressions différentes; j'ai trouvé:

Press.	18 m. m.	pt. d'éb.	140°	press.	118 m. m.	pt. d'éb.	194°.5
„	38 „	„ „	161°	„	138 „	„ „	199°.2
„	58 „	„ „	173°	„	189 „	„ „	209°.6
„	78 „	„ „	182°	„	762 „	„ „	260°
„	98 „	„ „	188°.5				

La saponification du nouveau nitrile ne réussit pas par ébullition avec de l'acide chlorhydrique de 25 p. 100 ou avec de la potasse de 50 p. 100. L'échauffement avec de l'acide

sulfurique de 50 p. 100 jusqu'à ébullition (env. 140°) pendant une demi-heure a donné des cristaux solubles dans l'éther, qui furent reconnus comme de l'acide salicylique fondant à 158°.

---

b. o. $C_6H_4CAz.AzO_2 + NaOC_2H_5$.

Le résultat obtenu avec le paranitrobenzonitrile fit craindre que l'éthylate de sodium n'exerçât en premier lieu une action réductrice sur le groupe nitro. L'expérience a pourtant démontré qu'avec le dérivé ortho la substitution du groupe AzO_2 par OC_2H_5 l'emporte notablement sur la réduction. C'est ainsi que 23 gr. du nitronitrile, chauffés avec 3 mol. de $NaOC_2H_5$, dissous dans un litre d'alcool éthylique absolu, à 40° pendant 7 jours, puis bouillis encore pendant 6 h. environ et traités de la même façon qu'auparavant, ont donné 16 gr. d'une huile qui, d'après les analyses, constitue la substance o. $C_6H_4.CAz.OC_2H_5$. Le liquide s'était coloré un peu plus qu'avec le méthylate, mais beaucoup moins que dans le cas du paranitrobenzonitrile.

Le point d'ébullition du liquide était à 766 m. m. 263°.5, à 135 m. m. 197°.5, à 96 m. m. 187°, à 57.5 m. m. 172°.6 et à 29 m. m. 153°.5.

Le poids spécifique, déterminé d'après Mohr, a été trouvé = 1.065 à 15°.

Voici le résultat de l'analyse élémentaire:

0.2652 gr. ont donné	0,7096 CO_2 et	0.1391 H_2O	
0.2198 „ „ „	0.5877 „ „	0.1166 „	
0.3253 „ „ „	28.5 c. c. d'Az	[bar. 763.5 à 18°].	
0.3400 „ „ „	31. „ „	[„ 754 à 25°.5].	

	Trouvé:		Calculé p. $C_6H_4.CAz.OC_2H_5$:
C	72.9	72.9	73.5
H	5.8	5.9	6.1
Az	10.2	10.0	9.5

Refroidie par de l'acide carbonique solide, l'huile se solidifiait; le point de fusion était de + 5°, donc plus bas que

celui du dérivé méthylique correspondant, phénomène dont on connaît, ainsi qu'il est su, un grand nombre d'exemples.

La saponification avec de l'acide sulfurique bouillant de 50 p. 100 n'a pas réussi; le dérivé oxy-éthylique est donc plus résistant que le dérivé oxy-méthylique. L'ébullition avec de l'acide sulfurique de 70 p. 100 (temp. = 175°) pendant une $^1/_2$ h. a donné pourtant un produit qui donnait avec du $FeCl_3$ la coloration violette de l'acide salicylique.

De toutes ces expériences il résulte que le groupe cyanogène, placé en ortho et para par rapport à un groupe AzO_2, le rend capable d'être remplacé par un oxyalkyle; cette influence est par conséquent de la même nature que celle qui est exercée par un deuxième groupe nitro, occupant les mêmes places dans le noyau benzénique.

Il est probable que cette faculté d'être substitué existe également par rapport aux alcalis et à l'ammoniaque (substitution de AzO_2 par OH resp. AzH_2).

Amsterdam, Juillet 1899.

Labor. de Chimie organique
de l'Université.

Sur la plumiéride,

PAR *M.* A. P. N. FRANCHIMONT.

Première communication.

La plumiéride a été découverte presqu'en même temps par M. le Dr. W. G. BOORSMA et par M. E. MERCK, si du moins elle n'était déjà pas connue longtemps auparavant sous le nom d'agoniadine.

La publication de M. BOORSMA est de 1894; on la trouve dans les *Communications du Jardin Botanique de Buitenzorg* [1]) N°. XIII; celle de M. MERCK a été insérée dans son *Bericht über das Jahr* 1895, paru en Janvier 1896 sous le titre „Ueber einen kristallisirten Bitterstoff aus Plumiera acutifolia."

L'agoniadine a été retirée de l'écorce de Plumiera lancifolia β-major Müll. Arg. par M. le Dr. THEODOR PECKOLT, Pharmacien à Rio de Janeiro [2]). Il épuisa l'écorce sèche et concassée avec de l'alcool de 80 p. 100 en vol. à une température de 60° R., évapora l'extrait presqu'à siccité et épuisa le résidu par de l'eau chaude. La solution aqueuse filtrée fut précipitée par l'acétate de plomb, filtrée et débarrassée de plomb, puis évaporée à une douce

---

[1]) Mededeelingen uit 's lands plantentuin p. 11. Plumiera acutifolia Poir

[2]) Archiv d. Pharmacie, 2e Série, T. CXLII p. 40 (1870).

chaleur jusqu'à consistance d'un sirop fluide, et abandonnée à la cristallisation. Les cristaux furent lavés à l'eau froide, séchés, pulvérisés et dissous dans un mélange d'esprit-de-vin et d'éther. Cette solution fut traitée avec du noir animal, filtrée et distillée et le résidu abandonné à la cristallisation. Au besoin, il répéta cette dernière opération.

L'agoniadine se cristallise, d'une faible solution, en aiguilles soyeuses réunies en étoiles; dans des solutions concentrées elle donne des aggrégats de cristaux sous forme de verrues qui se composent d'aiguilles fines, microscopiques. Elle n'a pas d'odeur, mais une saveur très amère. L'éther n'en dissout que des traces, mais un mélange d'esprit-de-vin et d'éther la dissout facilement, quoiqu'elle soit difficilement soluble dans l'alcool absolu froid, plus facilement à chaud et aussi dans l'alcool ordinaire. L'eau froide n'en dissout que des traces, l'eau bouillante la dissout immédiatement (et par le refroidissement elle s'en sépare en flocons blancs). Elle est insoluble dans le chloroforme et l'essence de pétrole [1]). Elle se dissout facilement à chaud dans une lessive potassique, mais la solution se colore en brun. L'ammoniaque la dissout à froid, et par l'évaporation spontanée on obtient une masse amorphe transparente.

(L'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur jaune d'or, qui après quelque temps devient verdâtre; par l'addition d'acide azotique fumant le mélange devient jaune foncé et sépare des flocons cristallins jaunes. L'acide azotique ordinaire fournit une solution jaune d'or, qui par l'évaporation laisse un résidu jaune de chrome; ce résidu traité à l'eau y abandonne une substance jaune, tandis que la partie insoluble se compose d'aiguilles cristallisées qui, chauffées sur une lame de platine, s'évaporent. Avec l'acide chlorhydrique on obtient une solution incolore, qui par

---

[1]) Quant à la solubilité dans le sulfure de carbone, l'auteur n'est pas assez clair, et l'on ne sait s'il veut dire qu'elle ne s'y dissout qu'en traces ou qu'elle s'y dissout facilement.

l'évaporation se colore en donnant des cristaux incolores. Avec l'acide sulfurique faible on n'obtient de solution qu'à chaud, sans réaction caractéristique; par l'ébullition la solution se colore et donne la réaction du sucre. La solution dans l'acide sulfurique faible évaporée fournit des cristaux, qui semblent être l'agoniadine inaltérée).

J'ai mis ces indications entre parenthèses, parce que je n'y attache que peu de valeur, ces réactions dépendant tellement des circonstances, température, concentration des acides, quantités relatives etc., qui n'ont pas été indiquées. J'ai mis encore entre parenthèses: la cristallisation en flocons d'une solution aqueuse chaude par le refroidissement; je ferai de même pour une des observations de M. Geuther, parce que ce sont les seules qui puissent faire croire à une différence entre l'agoniadine et la plumiéride.

M. le Prof. Geuther à Jéna a analysé et examiné l'agoniadine et communiqué ses résultats à M. Peckolt qui les a publiés dans le même mémoire. Selon M. Geuther elle contient 52.4 p. 100 C et 6 p. 100 H, d'où il déduit la formule $C_{10}H_{14}O_6$ ($C_{20}H_{14}O_{12}$). L'agoniadine fournit par l'ébullition avec de l'acide sulfurique faible: du sucre et un corps brun amorphe; son point de fusion est situé à 155° C. (Elle cristallise tant de l'eau que de l'alcool ordinaire à l'état anhydre).

La plumiéride a été préparée par M. Boorsma en épuisant un extrait alcoolique de l'écorce sèche et pulvérisée de Plumiera acutifolia par l'eau, en précipitant la solution par l'acétate de plomb normal et par l'acétate basique, et en la débarrassant du plomb par l'hydrogène sulfuré. Le liquide peu coloré se colore plus par l'évaporation; il le décolore alors par le noir animal, mais par l'évaporation continuée il se colore de nouveau; lorsqu'il a atteint la consistance d'un extrait fluide M. B. le fait bouillir à différentes reprises avec de l'alcool amylique. Si l'on abandonne à l'air le résidu des premiers extraits amylalcooliques après

L'éloignement de l'alcool, une partie de la plumiéride se cristallise. Les extraits suivants laissent après distillation un sirop brun que le savant nommé dissout dans l'eau, qu'il chauffe au bain-marie pour chasser tout l'alcool amylique, qu'il décolore par le noir animal, qu'il évapore de nouveau jusqu'à consistance d'un sirop très fluide, et dont la plumiéride se cristallise au bout d'un jour. Les eaux-mères qui se colorent de plus en plus et qui sont acides fournissent encore plus par l'évaporation spontanée. La meilleure méthode selon lui pour obtenir un produit neutre et incolore serait la dissolution dans l'alcool amylique chaud, saturé d'eau, en y ajoutant un peu d'oxyde de magnésium, filtrant à chaud et laissant cristalliser par refroidissement. Il sèche les cristaux entre du papier buvard à une très douce chaleur. Il ajoute qu'on peut se servir aussi d'éther acétique au lieu d'alcool amylique, mais non avec avantage.

Une solution aqueuse donne par évaporation spontanée des aiguilles microscopiques qui se groupent en étoiles ou se réunissent en grumeaux sous forme de chou-fleur. Le corps contient de l'eau qu'il perd en partie assez vite et même bien au-dessous de 100°, mais le reste ne s'en va que très lentement à 100° et même il faut une température de 120° durant plusieurs heures pour atteindre la constance du poids; il trouva en moyenne 2.52 p. 100. En couche mince sur un verre de montre dans un dessiccateur le poids devenait constant après neuf mois; la perte était de 2.47 p. 100. Au-dessus de 120° la substance se colore en brun, surtout à 150°, et à quelques degrés au-dessus l'eau de cristallisation se dégage tout à coup. La substance anhydre se colore aussi à environ 150° et même à 200°, quoique d'un brun-foncé, elle n'est pas fondue.

Sa conduite envers quelques dissolvants est décrite ainsi. L'eau bouillante la dissout en chaque proportion. Une solution saturée à chaud dépose à ± 28° l'excès qu'elle contient, et dans l'eau-mère il en reste 11.5 gr. sur 100 c. c.

Au contraire si on la triture ou si on l'agite avec de l'eau à ± 28° celle-ci n'en dissout que 2.7 p. 100. L'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et le benzène sont de mauvais dissolvants, l'éther acétique et l'alcool amylique en sont de meilleurs, surtout quand ils contiennent de l'eau. La substance anhydre est soluble dans environ 80 p. d'éther acétique, la substance hydratée dans environ 50 p. Si l'éther acétique est saturé d'eau il peut dissoudre environ 3.4 p. 100 de plumiéride. Les différences pour l'alcool amylique anhydre ou contenant de l'eau sont bien plus grandes; tous ces chiffres ne sont qu'approximatifs.

L'acide sulfurique donne une solution jaune intense, qui se fonce de plus en plus, se trouble et dépose après 24 heures un précipité noir verdâtre, tandis que le liquide est violet ou bleu-violet.

C'est surtout sur la coloration rouge, violette ou bleue par l'acide chlorhydrique que l'auteur insiste et sur laquelle il entre dans des détails. Elle se produit par l'acide fort et par l'acide faible, surtout à chaud, et finit par un précipité brun, amorphe, qu'il a séparé, séché à 110° et pesé; il a trouvé tantôt 48.28 tantôt 46.35 p. 100 de la plumiéride employée.

Il déclare à cette occasion que la plumiéride ne peut être un glucoside parce que, bouillie avec de l'acide chlorhydrique de 10 p. 100, elle ne fournit pas de sucre réducteur.

Il constate la décomposition par l'eau à 100° avec formation d'un acide, d'une coloration et d'un précipité insignifiant. Et enfin il a trouvé que, par l'action d'une lessive caustique durant deux jours, il se forme un acide cristallisant en aiguilles et soluble dans l'alcool amylique.

L'analyse de la plumiéride, exempte d'impuretés mais laissant après combustion 0.12—0.2 p. 100 de cendres, fournit en moyenne C 40.66 p. 100, H 6.04 p. 100, d'où il déduit la formule $C_{30}H_{42}O_{19}$ ou $C_{30}H_{40}O_{18} . H_2O$.

Il ne doute nullement que sa plumiéride soit un tout autre corps que l'agoniadine.

M. Merck a préparé sa substance amère en dissolvant un extrait alcoolique de l'écorce de Plumiera acutifolia dans l'eau, traitant cette solution avec de l'acétate de plomb, filtrant, éliminant le plomb et évaporant. Recristallisée par l'eau elle forme des verrues, se composant de prismes groupés en étoiles qui, après une contraction préalable, se fondent à 157°—158° avec dégagement de gaz.

Chauffée de 101°—102° C. la substance perd 1.27 p. 100 à 1.45 p. 100 d'eau et reste blanche; chauffée de 106°—108° C. elle perd de 2.81 p. 100 à 2.88 p. 100, mais se colore en jaune.

L'analyse du corps chauffé à 101°—102° donna 52.72 p. 100 C et 5.99 p. 100 H, de celui chauffé à 106°—108° 53.22 p. 100 C et 5.79 p. 100 H.

Le poids moléculaire déterminé ébullioscopiquement (en solution probablement alcoolique) fut trouvé de 1070 et 1030. En admettant deux molécules d'eau dans sa substance, il en déduit un poids moléculaire de 1280 et donne comme formule provisoire $C_{57} H_{72} O_{33} + 2 H_2 O$.

L'acide sulfurique concentré donne une solution incolore qui lorsqu'on la chauffe devient jaune rougeâtre, rouge-brun ou noire. La solution dans un acide moins fort peut devenir violette en 24 heures. L'acide azotique donne une solution incolore, jaunissant par la chaleur et laissant par l'évaporation une masse faiblement jaunâtre, hygroscopique. La solution dans la soude est incolore, mais devient jaune foncé par l'ébullition.

Par ces proprietés et par la composition M. Merck obtint la conviction que sa substance diffère de la plumiéride de M. Boorsma.

Tel était l'état de la question lorsque j'ai commencé à m'en occuper. M. Treub de Buitenzorg, pendant son dernier séjour en Hollande, m'avait remis un flacon avec de la plumiéride, préparée par M. Boorsma, en me priant de soumettre cette substance à un examen plus détaillé.

Des expériences préliminaires avec la plumiéride de M. Boorsma m'apprirent que ce corps se conduit comme un alcool polyvalent, car avec le sulfate de cuivre et la potasse caustique il fournit une solution limpide, d'un bleu foncé comme la liqueur de Fehling. Cette solution chauffée jusqu'à l'ébullition ne donna aucun signe de réduction; la plumiéride n'a donc pas la fonction d'aldéhyde. Chauffée avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium fondu ou le chlorure de zinc la plumiéride fournit un corps, moins soluble dans l'eau que la plumiéride elle-même, très soluble dans les dissolvants comme l'éther acétique, le benzène et le chloroforme, qui ne dissolvent pas ou presque pas la plumiéride, donc probablement un éther acétique. J'obtins aussi un éther nitrique et benzoïque.

Une solution aqueuse de plumiéride, observée dans un polarimètre de Laurent, fit dévier la lumière polarisée à gauche; elle est donc optiquement active et lévogyre. L'acétate en solution alcoolique est aussi lévogyre.

La plumiéride donna par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique de 5 p. 100 un corps brun, amorphe, et la solution, décolorée complètement par le noir animal, dévia la lumière polarisée à droite. Après élimination de l'acide chlorhydrique par du carbonate d'argent elle fut évaporée à un petit volume et chauffée avec l'acétate de phénylhydrazine, ce qui fournit une quantité abondante de phénylglucosazone, identique en tout point avec le phénylglucosazone ordinaire.

Ayant acheté un peu de plumiéride chez M. Merck, j'ai répété les expériences avec cette substance et avec le même résultat.

La différence capitale entre la plumiéride de M. Boorsma et celle de M. Merck consistait en ce que celle de M. Merck se fond à 158°, tandis que celle de M. Boorsma ne fond pas.

Comme M. Boorsma emploie dans la préparation de sa plumiéride l'alcool amylique, ce que ne fait pas M. Merck, il me semblait, *ou* que la température plus élevée, à laquelle M. Boorsma a dû soumettre son produit, était la cause de cette différence, *ou* que l'alcool amylique n'était pas un

dissolvant indifférent; et, avant de procéder à un examen chimique plus détaillé, j'ai cru nécessaire de rechercher d'abord la cause de cette différence.

La quantité du matérial que j'avais encore étant assez restreinte, j'ai attendu l'envoi de l'écorce elle-même, que j'ai reçue l'année dernière par les soins de M. le Dr. P. VAN ROMBURGH de Buitenzorg, et mon préparateur d'alors M. le Dr. FILIPPO en a retiré sous mes yeux une certaine quantité de plumiéride selon la méthode de M. MERCK, c'est à dire en ne se servant pas de l'alcool amylique, et en évitant une trop haute température. Cette quantité avait un point de fusion de 153°, donc un peu plus bas seulement que la plumiéride de M. MERCK. Appelé à d'autres fonctions M. FILIPPO, en me quittant, laissa beaucoup de résidus bruns [1]) que je présumais contenir encore une quantité assez considérable de plumiéride, et dont je me suis occupé d'abord. Je les ai fait bouillir avec de l'éther acétique, qui cependant n'en dissolvait que très peu. En distillant cette solution il s'en sépara, à un certain moment, de grands et durs cristaux, colorés, mais présentant du reste les propriétés de la plumiéride. Ils ne se dissolvaient que difficilement dans l'éther acétique bouillant, facilement dans l'eau et, par l'évaporation spontanée, cette dernière solution fournit une masse de cristaux microscopiques, amoncelés en forme de chou-fleur, occupant un volume beaucoup plus grand que le cristal que j'avais dissous. Après beaucoup de tâtonnements je suis arrivé à admettre que l'éther acétique anhydre, quoique dissolvant très peu de plumiéride, la prive de son eau et que de la solution se déposent surtout des cristaux anhydres, ou des cristaux hydratés, quand elle est riche en eau, ou des mélanges. C'est par une cristallisation dans l'éther acétique anhydre que j'ai trouvé le moyen d'obtenir la plumiéride anhydre et bien cristallisée, tant des prépa-

---

[1]) Ces résidus semblent contenir une assez grande quantité d'un sucre, car ils réduisent fortement la liqueur de FÉHLING.

rations et de M. Boorsma et de M. Merck que de la mienne, et de fournir ensuite la preuve que dans cet état elles sont identiques. L'écorce de Plumiera acutifolia ne contient donc pas deux substances amères différentes, mais une seulement, et celle-ci est un glucoside, auquel on peut donner le nom de *plumiéride*, employé déjà par M. Boorsma.

Reste à savoir si la plumiéride est identique ou non avec l'agoniadine. Toutes deux sont des glucosides qui sont décomposés par les acides, avec production d'un corps brun amorphe et d'un sucre à pouvoir réducteur. Leur composition centésimale ne diffère pas grandement, et leurs propriétés se ressemblent beaucoup; la différence capitale est que M. Geuther, qui indique le point de fusion 155°, prétend qu'elle cristallise à l'état anhydre, tant de l'eau que de l'alcool ordinaire, tandis que la plumiéride ne se fond que quand elle contient de l'eau, et ne se fond pas quand elle est anhydre. M. Peckolt communique, qu'elle se sépare d'une solution aqueuse bouillante par le refroidissement en flocons blancs, ce que je n'ai jamais observé avec la plumiéride. Un jugement exact ne peut être prononcé qu'après avoir préparé à nouveau l'agoniadine. J'espère obtenir par la bonté de M. le Dr. Greshoff l'écorce de Plumiera lancifolia et je tâcherai alors d'éclaircir cette question.

Dans la présente communication je décrirai quelques propriétés de la plumiéride, je démontrerai l'identité des diverses préparations et je fournirai la preuve que c'est un glucoside.

La plumiéride peut être obtenue d'une solution aqueuse à l'état cristallisé, les auteurs sont d'accord là dessus. Cependant M. Boorsma a observé qu'elle est décomposée par l'eau à la température de l'ébullition, ce que je puis confirmer sous réserve. La solution jaunit d'abord, brunit ensuite et sépare enfin une poudre noire; de neutre qu'elle était elle est devenue acide et elle réduit la liqueur de Fehling.

J'ose dire qu'il ne faut pas même une température de 100° mais que souvent, sinon toujours, la décomposition commence déjà à la température ordinaire. Mais comme la plumiéride est décomposée par les alcalis, même à la température ordinaire, et que dans ce cas la solution jaunit ou brunit aussi, et qu'on opère le plus souvent dans des vases de verre, il est difficile de prétendre que l'alcali du verre ne joue pas un rôle dans la décomposition par l'eau. La solution chauffée est bien acide, mais l'acide produit par les alcalis peut brunir aussi quand on le chauffe avec de l'eau. Les acides, même les acides organiques (acétique, oxalique, tartrique) décomposent aussi une solution de plumiéride, surtout à chaud, avec production d'un corps brun, amorphe. Dans la préparation de la plumiéride on obtient une solution aqueuse acide, et si on la précipite par l'acétate de plomb et qu'on la débarrasse du plomb dissous par l'hydrogène sulfuré, la solution est encore acide, non seulement par l'acide acétique, mais par d'autres acides qu'il est impossible de neutraliser par le carbonate de calcium ou de barium, ni par l'oxyde de plomb. Si l'on évapore ces solutions acides à environ 40° dans le vide en vase de porcelaine, elles se colorent assez fortement et, si on les décolore alors par le noir animal, elles se colorent de nouveau par l'évaporation.

La solubilité de la plumiéride augmente énormément avec la température; et, quoique je n'aie pas déterminé exactement la solubilité, j'ai souvent eu l'occasion d'observer qu'il s'en dissout environ 2—2.5 p. 100 entre 15° et 20°, mais qu'à 30° ou 40° on peut dissoudre le double et que les solutions tardent quelquefois à séparer l'excès, de sorte qu'il est difficile d'obtenir des déterminations exactes.

La plumiéride cristallisée de l'eau contient de l'eau, mais les auteurs ne sont pas d'accord sur la quantité. M. Boorsma trouve 2.5 p. 100 à 120°, M. Merck 2.8 à 108°. D'après mes expériences il me semble que la quantité d'eau, avec laquelle la plumiéride se combine, dépend de la concentration de la solution de laquelle elle se sépare et de la tem-

pérature. Je crois même que dans un sirop épais, chaud, elle peut cristalliser à l'état anhydre, car j'ai vu souvent dans ces sirops presque incolores se former des rosettes de cristaux, grands comme des têtes d'épingle, ressemblant à ceux qui se forment dans des dissolutions anhydres et qui après quelque temps à l'air se transforment, avec disparition du sirop, en des verrues formées d'aiguilles microscopiques, telles qu'on les obtient quelquefois par l'évaporation spontanée de dissolutions aqueuses ou alcooliques attirant de l'eau. Elle rappelle en sa conduite le glucose qui, comme on le sait, peut cristalliser à l'état anhydre ou comme hydrate $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, mais qui néanmoins de sirops épais se sépare en mélange de glucose anhydre et hydraté, ou comme hydrate de la composition $(C_6H_{12}O_6)_2 + H_2O$ si l'on veut.

Des dosages d'eau dans la plumiéride hydratée semblent présenter des difficultés et ne pas donner de résultats nets, du moins quand on ne prend pas des précautions extraordinaires. J'en ai fait plusieurs, non pas parce que j'y attachais une grande valeur, mais pour constater que la différence des produits de M. Merck et de M. Boorsma trouve sa cause réelle dans la teneur en eau. Et en effet en chauffant ces produits, pulvérisés d'abord, longtemps soit dans une étuve à eau, soit dans une autre à l'alcool isobutylique du commerce, dont la vapeur marquait 102°—103° au thermomètre, puis plusieurs heures dans une étuve au carbonate éthylique, dont la vapeur marquait 122°—123°, j'ai pu me convaincre que le produit de M. Boorsma ne perdait que 2.5 p. 100, celui de M. Merck 2.8 p. 100. La coloration jaune ne se montre pas dans ce cas, mais si l'on sèche les produits immédiatement à 120° environ, ils se colorent. La plumiéride, préparée dans mon laboratoire, se conduisait comme celle de M. Merck. Elle fondait à 153°, celle de M. Merck à 158°, celle de M. Boorsma ne fondait pas.

J'ai fait faire des analyses des trois préparations non séchées. Voici les résultats:

	Celle de M. Boorsma		Celle de M. Merck				La nôtre.	
C	51.85	52.05	51.73	51.36	51.56	51.01	51.71	51.38
H	5.62	5.89	5.90	6.—	5.76	5.95	5.86	5.78

Comme on peut le voir, les différences dans la composition ne sont pas très grandes.

Ainsi que je l'ai déjà dit la plumiéride se dissout très peu dans l'éther acétique anhydre qui, à ce qu'il me semble, commence par la priver de son eau et qui la dépose ensuite à l'état anhydre bien cristallisé. J'ai opéré le plus souvent de la façon suivante. J'ai extrait la plumiéride dans un appareil à extraction de Soxhlet avec de l'éther acétique anhydre; dès que l'éther, pendant qu'il bout, commence à déposer quelques flocons, j'ai cessé l'extraction, éloigné la solution et recommencé l'extraction avec une nouvelle quantité d'éther acétique anhydre. Il se forme alors dans l'éther bouillant des cristaux prismatiques limpides et brillants; après quelque temps, p. e. trois heures, j'ai laissé refroidir, j'ai éloigné les cristaux que j'ai laissé sécher à l'air sans précautions, jusqu'à ce qu'ils ne sentissent plus l'éther acétique. Ces cristaux ne perdent pas ou presque pas en poids par une dessiccation à 123° pendant quatre heures. Ils ne présentent pas de point de fusion, mais se colorent au-dessus de 200° et se décomposent.

En traitant de cette façon la préparation de M. Boorsma, celle de M. Merck et la nôtre, j'ai obtenu des produits absolument identiques, quant à la forme, le pouvoir rotatoire, la composition et les autres propriétés.

C'est la plumiéride anhydre. Elle se présente sous forme de prismes rhombiques, peu solubles dans l'eau, moins dans l'alcool éthylique absolu, très facilement dans l'alcool méthylique.

Une solution aqueuse de 0.5 p. 100 à 20°, examinée dans un tube de cinq décim. au polarimètre de Laurent, dévia la lumière polarisée à gauche de — 2° 40′; je n'ai pu

trouver la moindre différence dans les [illegible]
pouvoir rotatoire spécifique α_D^{20} est donc de —106°.64.

Le pouvoir rotatoire est beaucoup plus faible quand on dissout la plumiéride dans l'alcool éthylique absolu. Une solution saturée contenant 0.93 p. 100, examinée dans le même tube, à la même température, ne tournait que de —1°.37′.

En laissant s'évaporer à l'air des dissolutions aqueuses de deux échantillons de plumiéride anhydre, l'un préparé de la façon indiquée avec la plumiéride hydratée de M. Boorsma, l'autre avec celle de M. Merck, les deux plumiérides hydratées obtenues ainsi fondaient à la même température 153°. Je crois par là avoir démontré une fois de plus que la différence entre ces deux produits ne consiste que dans la teneur en eau.

Quant à la composition, voici le résultat de quelques analyses que j'ai fait faire.

	Merck			Boorsma			la nôtre.
C	53.43	53.09	53.34	53.77	53.16	53.88	53.71
H	5.61	5.38	5.44	5.69	5.37	5.59	5.37

On voit que la composition ne diffère pas beaucoup. Cependant je ne considère ces analyses que comme provisoires, parce que les écarts sont un peu trop forts et je ne les donne que pour montrer que la teneur en carbone s'élève, que celle de l'hydrogène baisse par la soustraction de l'eau, ce à quoi on pouvait s'attendre; mais je m'abstiens d'en déduire une formule.

M. Merck a déterminé le poids moléculaire par la méthode ébullioscopique, et quoiqu'il n'ait pas indiqué le dissolvant employé, il est bien certain qu'il s'est servi d'alcool éthylique absolu.

J'ai préféré la méthode cryoscopique et j'ai déterminé le poids moléculaire de la plumiéride anhydre dans l'eau et dans l'acide acétique. J'ai trouvé que pour l'eau l'abaisse-

ment du point de congélation par 2.2773 p. 100 était de 0.075—0.08°, d'où on calcule pour le poids moléculaire 526—562. L'abaissement pour l'acide acétique était de 0.165°—0.17° par 2.2012 p. 100; d'où l'on calcule 520—536. Il est bien curieux que ces valeurs soient à peu près la moitié de ce qu'a trouvé M. Merck. Une solution dans l'acide acétique de 1.1006 p. 100 donna 0.075°—0.08° donc 537—572.

Je ne regarde cependant ces expériences que comme provisoires.

Comme je l'ai démontré il n'y a qu'une plumiéride; hydratée elle fond à 153°, anhydre elle ne fond pas. Je vais démontrer qu'elle est un glucoside.

En faisant bouillir cinq grammes avec 250 c. c. d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de 5 p. 100 pendant plus de huit heures, filtrant pour éloigner la substance brune et amorphe, puis décolorant le liquide par le noir animal, j'ai obtenu une solution à pouvoir rotatoire dextrogyre; dans un tube de 4 déc. la rotation était de + 1° 10′, d'où l'on calcule que le liquide contient en 100 c.c. 0.5492 gr. de glucose, donc en tout 1.373 gr. Il serait possible que la solution contînt encore un peu de plumiéride lévogyre, et alors la quantité de glucose produite serait encore plus grande. S'il s'était formé un autre corps dextrogyre, elle serait plus petite. Après avoir saturé l'acide chlorhydrique par du carbonate de plomb et traité le liquide filtré par du sulfate d'argent, j'ai évaporé la solution, filtrée de nouveau et parfaitement incolore; à la fin elle s'est fortement colorée mais a déposé, à la longue, des cristaux de glucose hydraté, que j'ai exprimés dans du papier et que j'ai recristallisés par l'alcool éthylique absolu, par l'alcool éthylique de 95 p. 100 et par l'alcool méthylique; j'espérais surtout l'obtenir à l'état anhydre, afin d'en prendre le point de fusion. Quoique le glucose obtenu fût d'un blanc éclatant, il était hygroscopique, et un lavage à l'éther ne le privait pas de cette propriété. Je le garde encore, parce que ces expériences ont été faites pendant les jours les plus chauds de cet été.

Une autre-fois au lieu de laisser cristalliser le glucose, je l'ai transformé en phénylglucosazone dont j'obtenais très facilement une assez grande quantité qui, recristallisée par l'alcool, fondait à 205° en se décomposant. Pour m'assurer que c'était le phénylglucosazone ordinaire, j'en ai dissout 0.1 gr. dans 12 c. c. d'acide acétique selon les indications de M. Fischer [1]; mais, comme je n'avais à ce moment qu'un tube de deux décimètres, j'ai déterminé le pouvoir rotatoire dans ce tube et j'ai trouvé pour la lumière jaune du sodium — 1° 8′, c'est à dire environ le double de ce que M. Fischer a trouvé dans un tube d'un décimètre à la lumière jaune.

Il ne reste donc aucun doute sur la production de glucose par le traitement de la plumiéride avec l'acide chlorhydrique. La plumiéride est donc un glucoside.

Avant de terminer cette première communication je dirai quelques mots concernant l'action des alcalis. M. Boorsma a déjà observé que la plumiéride produit un acide cristallisé, lorsqu'elle est pendant deux jours en contact avec la soude caustique en solution aqueuse. La plumiéride se dissout en grande quantité et rapidement dans des lessives caustiques de potasse et de soude. Elle se dissout aussi dans l'eau de baryte, et même j'en ai pu dissoudre 4 gr. dans quelques jours en 30 c. c. d'eau de baryte, saturée à la température ordinaire, et cette solution ne précipitait plus par l'acide carbonique; il s'est donc formé un acide dont le sel de barium est soluble dans l'eau. La potasse et la soude agissent de la même façon. J'ai fait plusieurs expériences séparément avec les plumiérides de différente provenance sans pouvoir trouver aucune différence. P. e. 5 gr. avec 35 c. c. d'une lessive de soude de 10 p. 100, contenant donc 3.5 gr. de NaOH, furent laissés en contact pendant deux mois, puis saturés par l'acide sulfurique. Lorsque deux tiers de l'acide sulfurique, nécessaire pour saturer toute la soude employée, furent ajoutés, le liquide était acide

[1]) Ber. d. D. Ch. G. XXIII p. 385.

vis à vis du tournesol et ne faisait virer la couleur du rouge de Congo qu'après avoir ajouté le reste de l'acide sulfurique. Après quelque temps il se sépare environ trois grammes d'un acide bien cristallisé. Cet acide se dissout peu dans l'eau froide, presque pas dans l'alcool éthylique bouillant; l'alcool méthylique le dissout à peu près comme l'eau, c'est à dire peu à froid, mieux à chaud. L'éther, le chloroforme, le benzène et quelques autres dissolvants organiques n'en dissolvent rien. Chauffé à 123° pendant quelques heures il ne perd pas en poids. Il ne fond pas, mais se décompose au-dessus de 200°. Soumis à l'analyse on a obtenu les chiffres suivants: $C_{52.36}\,H_{5.29}$ et $C_{52.06}\,H_{5.17}$.

Une solution aqueuse d'un demi pourcent, observée dans le polarimètre de Laurent, était lévogyre; dans un tube de cinq décim. j'ai trouvé $-2°58'$, donc seulement 18′ de plus que pour la plumiéride, dans les mêmes circonstances.

Tandis qu'une solution même très faible de plumiéride a un goût amer très intense, comme le sulfate de quinine ou l'acétate de glucose, la solution de l'acide ne présente pas trace d'amertume. En le saturant par la potasse j'ai trouvé que 56 p. de potasse, donc une molécule, saturent 437.5 p. de cet acide. La faible quantité de potasse nécessaire pour saturer l'acide, et la grande quantité de soude neutralisée dans le traitement de la plumiéride avec la soude, qui engendre l'acide, ne semblent présenter aucun rapport. Les eaux-mères primitives de l'acide, qui contiennent donc le sulfate de sodium et sont encore acides, et qui se sont toujours colorées, réduisent la liqueur de Fehling, mais si elles contiennent du glucose ce ne peut être que très peu. Cependant il est possible qu'il se forme encore un second acide, non volatil cependant; car plusieurs fois j'ai concentré des solutions plus faibles, obtenues avec une lessive sodique de 3 ou de 2 p. 100, et qui ne séparaient pas l'acide après l'addition d'acide sulfurique, en les distillant dans le vide à ± 40°; ce qui passait dans ces conditions ne contenait aucune trace d'acide.

Ce qui est certain, c'est que l'acide, dont je viens de

donner quelques propriétés et la composition centésimale, composition qui ressemble à celle d'une plumiéride hydratée, est encore un glucoside.

Si on le fait bouillir avec un acide chlorhydrique de 5 p. 100, la solution se colore en jaune, en rouge et dépose un produit brun, amorphe, dont la couleur semblait un peu plus foncée que de celle de la plumiéride. La solution filtrée réduit fortement la liqueur de Fehling, et a fourni un très beau phénylglucosazone dont le point de fusion ou de décomposition fut trouvé à 208°.

Le sel de potassium, insoluble dans l'alcool, cristallise assez bien de l'eau, dans laquelle il est très soluble.

Je continuerai l'examen de la plumiéride et de l'acide, auquel je donnerai provisoirement le nom *d'acide plumiéridique*; celui d'acide plumiérique étant déjà en usage pour un acide trouvé dans le suc laiteux de Plumiera acutifolia.

Leide, Juillet 1899.

Contributions à la connaissance du café,

PAR *M.* W. L. A. WARNIER.

Dans les vingt dernières années l'on a publié peu d'analyses du café dans lesquelles *tous* les composants aient été closés; on s'est généralement borné à la détermination de la caféine et à la recherche des diverses adultérations.

La culture améliorée dans plusieurs contrées tropicales, et les nouvelles espèces de café que l'on rencontre dans le commerce, rendraient cependant désirable d'établir de temps en temps de nouveau sa composition suivant les meilleures méthodes d'analyse.

Je me suis occupé dans le laboratoire du musée colonial de Harlem sous la direction de M. le Dr. M. GRESHOFF d'une étude chimique du café. En premier lieu j'ai fait une analyse immédiate des deux types les plus importants du café de Java, à savoir de la Coffea Arabica (de Malang), qui y est cultivée depuis longtemps, et de la Coffea Liberica, dont la culture dans l'île de Java a fait de grands progrès pendant les dernières années. J'ai examiné pour ces deux espèces la qualité moyenne, tant à l'état torréfié que non torréfié. Ensuite j'ai déterminé quelques données chimiques de plusieurs (51) espèces de café, que l'on rencontre main-

tenant dans le commerce; pour ces dernières je ne donnerai ici que les valeurs maxima et minima.

J'ai réuni mes analyses immédiates dans un tableau; je le ferai précéder d'une exposition sommaire des méthodes suivies.

a. Détermination du poids spécifique.

Je n'ai pas réussi à déterminer le poids spécifique des grains de café en les faisant nager dans une solution de chlorure de calcium, ni en pesant l'eau qu'ils déplacent; les grains ne sont pas homogènes, et mouillés ils se gonflent facilement. Je me suis borné pour ces raisons à peser et à compter les grains, présents dans 100 c. c. m. Dans le commerce on attache quelque valeur à cette détermination. Les dosages de contrôle ne variaient que de 1 à 2 p. 100. Les valeurs maxima et minima, trouvées de la sorte pour 51 espèces de café (toutes non torréfiées) de différents pays, étaient:

Café de Goa, poids minimum de 100 c. c. m.: 57 gr.
„ „ Java-Pasoeroean; poids maximum de 100 c. c. m. 71 gr.
Café Libéria de Suriname; nombre minimum dans 100 c. c. m.: 241.
Café de Rio; nombre maximum dans 100 c. c. m.: 514.

b. Dosage de l'eau.

Pour ce dosage quelques grammes de café en poudre furent séchés pendant une heure à 100°. En chauffant à des températures plus élevées il y a perte de caféine. La teneur en eau variait pour les échantillons examinés entre 4.8 et 13.8 pour 100.

c. Dosage de l'extrait aqueux.

Une décoction, correspondant avec une quantité connue de café en poudre, fut évaporée à sec; le résidu, séché à 100°, fut pesé. Son poids variait entre 27 et 35.2 p. 100 du café en poudre sec. — Cette décoction, diluée de 20 fois

son poids d'eau, fut titrée avec une lessive de potasse $^1/_{50}$ normale, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. L'acidité, pour 100 gr. de café sec, variait entre 13.9 et 39.5 c. c. m. de potasse caustique normale. — On pesa aussi le précipité qu'engendre l'acétate de plomb dans cette décoction. Le poids variait entre 19.4 et 26.2 gr. pour 100 gr. de substance sèche.

La décoction aqueuse fut encore employée pour les dosages suivants:

1. dosage du précipité que donne l'acétate de cuivre;
2. titrage avec le permanganate de potassium et le carmin d'indigo avant et après le traitement avec de la pean desséchée et pulvérisée;
3. titrage avec la liqueur Féhling. Pour les cafés torréfiés ce dosage du sucre fut précédé d'une purification de la décoction par de l'acétate de plomb (et de l'acide sulfurique).

d. Dosage de l'extrait alcoolique.

Ce dosage fut effectué comme celui de l'extrait aqueux. La quantité variait entre 16.6 et 19.9 p. 100. L'acidité est moindre pour les grains longtemps conservés (6.6 à 11.3 c. c. m. de potasse caustique normale), plus grande pour les grains frais (maximum 25.4 c. c. m. d'une lessive de potasse normale, pour 100 gr. de substance).

e. Dosage de l'extrait éthéré (matières grasses).

Les dosages *e—i* eurent lieu en partie par extraction dans l'appareil Soxhlet; dans les cas où l'on avait agité avec une grande quantité du dissolvant on pesa le résidu de l'extrait.

L'extrait éthéré variait entre 12.2 et 16.5 p. 100 de la substance sèche.

f. Dosage de l'extrait obtenu avec un mélange d'éther et d'alcool.

g. Dosage de l'extrait chloroformique.

h. Dosage de l'extrait obtenu avec de l'éther de pétrole.

i. Dosage des extraits obtenus par extraction successive avec de l'éther de pétrole, de l'éther éthylique, du chloroforme et de l'alcool.

j. Dosage de l'azote, qui eut lieu suivant la méthode KJELDAHL, modifiée par M. GUNNING.

k. Dosage de la caféine.

Ce dosage a été précédé d'une étude comparative de trois méthodes pour la détermination de la teneur en caféine, à savoir:

I. Procédé VAN ROMBURGH [1]); la solution aqueuse de l'extrait alcoolique est purifiée par de l'acétate de plomb et traitée avec du chloroforme.

II. Procédé VAN LEDDEN HULSEBOSCH; perforation complète à l'éther.

III. Procédé GEORGES; traitement avec une solution de salicylate de soude, et extraction de cette liqueur avec du chloroforme.

J'ai choisi le procédé mentionné en premier lieu, qui est le plus facile et le plus expéditif; il n'y avait que peu de différence entre les trois méthodes, pour ce qui concerne le rendement et le degré de pureté de la caféine obtenue. La teneur de celle-ci variait entre 1 et 1.6 p. 100.

l. Dosage de l'albumine.

L'azote qui ne se trouve pas dans le café sous forme de caféine, multiplié par 6.25, est mis en ligne de compte comme albumine.

m. Dosage de la cellulose.

On employa la méthode WEENDER.

n. Dosage des pentosanes.

On se servit du procédé COUNCLER [2]).

---

[1]) Communiqué dans l'annuaire pour 1894 du jardin botanique de Buitenzorg.

[2]) Voir ma note sur le dosage des pentosanes, ce Recueil XVII, p. 377.

o. Dosage des cendres.

Dix grammes de café en grains furent calcinés lentement et chauffés à basse température jusqu'à poids constant. Dans les cendres l'acide phosphorique fut dosé volumétriquement avec une solution d'acétate d'urane, le potassium fut pesé à l'état de chloroplatinate de potassium.

La quantité des cendres variait entre 3.5 et 4.6 p. 100; elles contenaient de 7.9 à 13.4 p. 100 de P_2O_5 et de 48.9 à 84.— p. 100 de K_2O.

De ce qui précède on peut tirer les conclusions suivantes pour ce qui concerne les espèces de café analysées; l'extrait aqueux s'élève en moyenne à 30 p. 100; la quantité des acides libres est très variable et diminue vite; j'ai trouvé en outre: matières grasses environ 15 p. 100, caféine environ $1^1/_4$ p. 100, cendres environ 4 p. 100. De celles-ci environ les $^3/_4$ se composent de potasse et $^1/_{10}$ d'acide phosphorique.

Voici les chiffres de mes analyses immédiates de Coffea Arabica (Malang) et de Coffea Liberica, cultivées à Java, tant torréfiées que non torréfiées. Ces chiffres sont calculés sur 100 parties de substance sèche.

Café de Java.

	Coffea Arabica.		Coffea Liberica.	
	non-torréfiée.	torréfiée.	non-torréfiée.	torréfiée.
I. Poids de 100 c.c.m. de grains (voir sous *a*)	67.7 gr.	35.— gr.	68.9 gr.	32.2 gr.
II. Nombre de grains dans 100 c. c. m. (voir sous *a*) . . .	465	305	242	136

	Coffea Arabica.		Coffea Liberica.	
	non-torréfiée.	torréfiée.	non-torréfiée.	torréfiée.
III. Extrait aqueux (voir sous *c*)	33.52	27 40	35.16	34.17
1. Acidité (en c. c. m. de potasse normale) . . .	32.1	26.4	39.5	20.6
2. Précipité par l'acétate de plomb (en pourcents)	24.93	16.32	25.20	15.23
3. Précipité par l'acétate de cuivre (en pourcents)	2.46	3.98	5.33	3.56
4. Quantité de KM_nO_4 (en grammes) avant le traitement avec de la peau pulvérisée.	5.14	4.56	6.28	5.43
5. Quantité de KM_nO_4 (en grammes) après le traitement avec de la peau pulvérisée.	3.99	2.44	4.14	2.48
6. Différence entre 4 et 5.	1.15	2.12	2.14	2.95
Evaluation de la teneur en tannine (en pourcents)	1.5		2.5	
7. Substances réduites par la liqueur Féhling (exprimées en pourcents de glycose)	0.485	1.882	0.522	1.992
IV. Extrait alcoolique (voir sous *d*).	19.38	16.12	18.62	17.27
Acidité (en c. c. m. de potasse normale).	19.80	10.6	25.4	18.1
V. Extrait obtenu avec un mélange d'alcool et d'éther (voir sous *f*)	17.70	16.53	15.80	15.92
VI. Extrait chloroformique (voir sous *g*)	15.65	17.91	13.88	15.10
VII. Extrait éthéré (voir sous *e*).	13.63	14.20	12.19	13.13
VIII. Extrait obtenu avec l'éther de pétrole (voir sous *h*) . .	12.51	14.31	10.84	11.68
Point de fusion des acides gras purifiés	47° C		47° C	
VIII[a]. Extrait éthéré obtenu après extraction avec de l'éther de pétrole	1.08	4.74	0.75	3.14

	Coffea Arabica.		Coffea Liberica.	
	non-torréfiée.	torréfiée.	non-torréfiée.	torréfiée.
VIII[b]. Extrait chloroformique obtenu après extraction avec de l'éther de pétrole et de l'éther	1.08	1.41	1.18	2.60
VIII[c]. Extrait alcoolique obtenu après extraction avec de l'éther de pétrole, de l'éther et du chloroforme.	3.14	5.37	8.68	2.79
Somme de ces 4 chiffres (VIII—VIII[c]) (voir sous *i*). .	17.81	25.83	21.45	20.21
IX. Teneur en azote (voir sous *j*)	2.83	2.77	2.73	2.89
X. Teneur en caféine (voir sous *k*)	1.16	1.57	1.59	2.19
XI. Teneur en albumine (voir sous *l*).	15.74	14.71	14.43	14.43
II. Teneur en cellulose (voir sous *m*)	28.75	20.47	26.68	15.32
II. Teneur en pentosanes (voir sous *n*)	5.16	3.15	5.01	2.44
V. Cendres (voir sous *o*) . . .	4.46	4.83	4.02	4.37
P_2O_5	9.71	8.08	12.69	9,37
K_2O	54.93	58.40	48.87	47.64
l. Teneur en eau (voir sous *b*).	11.24	5.64	11.40	3.28

Laboratoire chimique du Musée colonial de Harlem.

L'action de l'alcool méthylique sur les imides d'acides bibasiques,

PAR *M.M.* S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

Dans une note [1]), publiée il y a quelque temps, nous avons communiqué que dans plusieurs cas les phénylimides d'acides bibasiques se transforment en éthers méthyliques des acides amidoïques correspondants, quand on les chauffe avec de l'alcool méthylique contenant du gaz chlorhydrique. Ceci a été observé entre autres pour les phénylimides des acides succinique et maléique. Dans le cas de la maléinanile on a p. e. la réaction:

$$\begin{array}{l} CH-CO \\ \| \\ CH-CO \end{array}\!\!>AzC_6H_5 + CH_3.OH = \begin{array}{l} CH-CO.AzH.C_6H_5 \\ \| \\ CH-COOCH_3 \end{array}.$$

En étudiant cette réaction de plus près, nous avons trouvé que la présence d'acide chlorhydrique peut être favorable quelquefois à la formation des éthers, qu'elle est cependant loin d'être indispensable et devient parfois même nuisible. Nos expériences nous ont appris, que plusieurs imides substituées et non-substituées se transforment partiellement en éthers d'acides amidoïques, quand on les chauffe avec de l'alcool méthylique seul. On obtient les meilleurs résultats en tra-

---

[1]) Ce Recueil XVII, p. 197.

vaillant en tubes scellés, chauffés de 150°—200° et quelquefois à des températures plus élevées encore; la formation des éthers a cependant lieu aussi, quoique lentement, en chauffant au réfrigérant ascendant.

Dans quelques cas (éthers des acides succin-(p)-nitrobenzylamique, phtalphénylamique) nous avons pu démontrer, que ces éthers se scindent de nouveau partiellement en imides et en alcool méthylique, quand on les chauffe avec de l'alcool méthylique. Probablement nous avons affaire ici à une réaction réversible:

imide + alcool méthylique $\rightleftharpoons$ éther de l'acide amidoïque.

Peut-être réussirons-nous à en fournir la preuve par voie expérimentale.

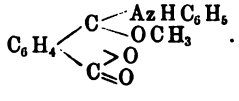
Remarquons encore, que cette transformation en éthers, qui a lieu assez difficilement dans le cas des imides, s'accomplit très facilement avec les isoimides [1]).

Des expériences comparées nous ont appris, que la transformation en éthers amidoïques des imides a lieu beaucoup plus facilement avec l'alcool méthylique qu'avec les alcools éthylique ou propylique. Nos observations à ce sujet sont d'accord avec celles de M. Menschutkin [2]) qui a remarqué, que l'alcool méthylique se prête beaucoup mieux à l'éthérification que les deux autres alcools nommés.

Dans les pages suivantes nous décrivons les éthers des acides succinamique, succinphénylamique, succin-paranitro-

---

[1]) P. H. van der Meulen. Ce Recueil XV, p. 323. Dans quelques cas les isoimides donnent en même temps ou exclusivement des isoéthers; M. van der Meulen a préparé par exemple le corps



[2]) Ann. der Chemie 195, 357.

benzylamique, maléinophénylamique, phtalamique (obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur le phtalamate d'argent), phtalphénylamique et orthosulfamidobenzoïque.

Ether méthylique de l'acide succinamique

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO . AzH_2 \\ | \\ CH_2 - COOCH_3 \end{array}$$

. On prépare cet éther qui n'a pas encore été décrit en chauffant la succinimide pendant trois heures en tubes scellés à 170° avec huit fois son poids d'alcool méthylique absolu. Après évaporation de l'alcool méthylique on dissout le résidu dans peu d'acétone anhydre et on y ajoute de l'éther éthylique absolu; l'éther méthylique de l'acide succinamique se dépose. Au besoin on répète cette opération. Le rendement est presque théorique. Pour l'analyse le corps est séché sur de l'acide sulfurique.

1. 0.2460 gr. de matière donnèrent 0.4142 gr. de CO_2 et 0 1594 gr. de H_2O.
2. 0.2374 gr. de matière donnèrent 21 c. c. d'azote à 9° et sous une pression de 766 m. m. de mercure.
3. 0.2789 gr. de matière donnèrent 24 c. c. d'azote à 7° et sous une pression de 776 m. m.
4. 0.2574 gr. de matière donnèrent 0.4297 gr. de CO_2 et 0.1615 gr. de H_2O.

	Trouvé				Calculé pour
	1	2	3	4	$C_5H_9AzO_3$.
C	45.9	—	—	45.5	45.8
H	7.2	—	—	7.—	6.9
Az	—	10.7	10.7	—	10 7.

L'éther succinamique se présente sous forme de tablettes nacrées qui, en tube capillaire, fondent de 89° à 91°. Il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool éthylique et l'acétone, assez soluble à chaud dans le benzène, peu soluble dans l'éther éthylique et l'éther de pétrole. Il est décomposé à chaud par la soude caustique avec dégagement d'ammoniaque.

L'éther succinamique se forme déjà, quoique lentement, en chauffant la succinimide avec de l'alcool méthylique au bain-marie; l'analyse 3 a été faite avec un échantillon, préparé de cette manière.

On obtient le même éther en chauffant au bain-marie avec de l'iodure de méthyle et un peu d'acétone le succinamate d'argent [1]). De la solution on précipite avec de l'éther éthylique l'éther succinamique. Les chiffres obtenus à l'analyse se trouvent sous 4.

Ether méthylique de l'acide succinphényl-

$$\text{amique} \begin{array}{l} CH_2 - CO . AzHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 - COOCH_3 \end{array} .$$

La formation de ce corps, qui a lieu facilement [2]) en traitant la succinanile avec de l'alcool méthylique, contenant du gaz chlorhydrique, éprouve des difficultés quand on emploie l'alcool méthylique seul. Nous avons dû chauffer à 240° pour obtenir un rendement satisfaisant. L'éther n'a pas été analysé.

Ether méthylique de l'acide succin-paranitro-

$$\text{benzylamique} \begin{array}{l} CH_2 - CO . AzH . CH_2 . C_6H_4 (AzO_2) \\ | \\ CH_2 - COOCH_3 \end{array} .$$

---

[1]) Le succinamate d'argent a été préparé de la manière suivante. L'anhydride succinique est dissous à froid dans un excès d'ammoniaque caustique; après avoir chauffé le liquide au bain-marie, pour le débarrasser de l'ammoniaque libre, on ajoute de l'eau et puis de l'azotate d'argent. Le succinamate d'argent, qui se dépose, peut être purifié par une cristallisation dans l'eau.

En décomposant le sel d'argent, divisé dans l'eau, avec de l'hydrogène sulfuré, on obtient une solution aqueuse de l'acide succinamique qui, évaporée au bain-marie, donne l'acide amidoïque; celui-ci peut être facilement purifié par une cristallisation dans l'acétone.

Cette méthode qui, à notre connaissance, n'a pas encore été employée pour la préparation de l'acide succinamique, est plus simple que celles dont se sont servis les chimistes qui se sont déjà occupés de ce corps (Teuchert, Ann. der Chemie, 134, p. 136. Wolff, ibid. 260, p. 114. Serda et Wiedemann, Berichte 23, p. 3284).

[2]) Ce Recueil XVII, p. 200.

La succin-paranitrobenzylimide qui nous a servi comme point de départ pour obtenir cet éther n'a pas encore été décrite. Nous l'avons préparée suivant la méthode, d'après laquelle M. Beck [1]) a obtenu la succin-orthonitrobenzylimide. Nous avons chauffé au réfrigérant ascendant pendant 12 heures 10 gr. de succinimide avec 4 gr. de soude caustique, dissous dans de l'alcool éthylique anhydre, et avec 17 gr. de chlorure de benzyle (p)-nitré. Filtré bouillant, le liquide dépose des tablettes jaunâtres qui, cristallisées dans de l'alcool, fondent de 150° à 152°. On peut les obtenir incolores par un traitement au noir animal.

1. 0.2480 gr. de matière donnèrent 25 c. c. d'azote à 13° et sous une pression de 761 m. m.
2. 0.2500 gr. de matière donnèrent 26 c. c. d'azote à 17½° et sous une pression de 763 m. m.

	Trouvé		Calculé pour
	1	2	$C_{11} H_{10} Az_2 O_4$
Az	11.9	12.1	12.—.

En chauffant cette imide pendant quelques heures à 170° avec sept fois son poids d'alcool méthylique absolu, elle est transformée en petite partie en éther méthylique de l'acide succin-paranitrobenzylamique. L'éther est isolé de la manière suivante. On filtre le contenu des tubes, pour séparer la plus grande partie de l'imide inaltérée, qui s'est déposée par le refroidissement. La liqueur-mère est diluée avec de l'eau et épuisée à l'éther. Le résidu, obtenu par évaporation de celui-ci, est traité avec de l'alcool tiède, qui laisse encore un peu d'imide indissous. La solution est évaporée de nouveau, le résidu est dissous dans du benzène et précipité par l'éther de pétrole. Enfin nous avons dissous le corps à chaud dans du benzène; par le refroidissement il se dépose en aiguilles jaunes, qu'on peut obtenir incolores par un

---

[1]) Journ. fuer prakt. Chemie 47, p. 399 (1893).

traitement au noir animal de leur solution benzénique. Elles fondent de 116°—118½°. Leur composition correspond à la formule $C_{12}H_{14}Az_2O_5$.

1. 0.2610 gr. de matière donnèrent 0.5205 gr. de CO_2 et 0.1320 gr. de H_2O.
2. 0.2443 gr. de matière donnèrent 22 c. c. d'azote à 13° et sous une pression de 756 m. m.

	Trouvé		Calculé pour
	1	2	$C_{12}H_{14}Az_2O_5$
C	54.4	—	54.1
H	5.6	—	5.3
Az	—	10.6	10.5.

En chauffant cet éther à 170°, avec son poids septuple d'alcool méthylique absolu, il se transforme de nouveau en grande partie en alcool et en imide. Celle-ci se dépose par le refroidissement en tablettes dont le point de fusion fut trouvé de 150° à 152°. L'analyse 2 p. 362 se rapporte à une imide, préparée de cette manière.

Ether méthylique de l'acide maléinophényl-amique $\begin{array}{l} CH-CO.AzH.C_6H_5 \\ \| \\ CH-COOCH_3 \end{array}$

Cet éther a déjà été décrit par nous [1]). Nous l'avions préparé alors en chauffant la maléinanile avec de l'acide chlorhydrique méthylalcoolique; on obtient le même corps en chauffant de 160°—170° la maléinanile avec de l'alcool méthylique seul. Le contenu des tubes est chauffé pour chasser l'alcool; le résidu est purifié de la manière, indiquée dans notre mémoire antérieur. Le corps a un point de fusion de 76° à 78½° (l'éther préparé avec de l'acide chlorhydrique méthylalcoolique fondait de 77° à 79°); il se dépose de sa solution benzénique en tablettes [2]). Leur composition correspond à la formule donnée.

---

[1]) Ce Recueil XVII, p. 198.

[2]) En aiguilles, si la cristallisation a lieu à environ 25°.

0.3909 gr. de matière donnèrent 21 c. c. d'azote à $4^1/_2$° et sous une pression de 779 m. m.

	Trouvé	Calculé pour $C_{11}H_{11}AzO_3$
Az	6.8	6.8

La formation de l'éther a déjà lieu, quoique lentement, en chauffant la maléinanile avec de l'alcool méthylique sur le bain-marie au réfrigérant ascendant.

Ether méthylique de l'acide phtalamique $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.AzH_2 \\ COOCH_3 \end{matrix}$.

Nous n'avons pu obtenir cet éther par l'action de l'alcool méthylique sur la phtalimide; il se forme cependant en traitant à froid le phtalamate d'argent par l'iodure de méthyle, dissous dans l'acétone. M. I. B. Nachenius qui a eu la bonté de le préparer et de l'analyser a observé les propriétés suivantes. L'éther phtalamique fond de 98°—102°; en élevant la température du bain il se décompose à environ 140° en phtalimide et en alcool méthylique. Chauffé avec de l'alcool méthylique au bain-marie pendant peu de temps au réfrigérant ascendant, l'éther phtalamique est décomposé; après évaporation de l'alcool on obtient un résidu de phtalimide (point de fusion 234°).

Ether méthylique de l'acide phtalphénylamique $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.AzHC_6H_5 \\ COOCH_3 \end{matrix}$.

M. van der Meulen [1]) a déjà obtenu cet éther, en traitant à froid le chlorhydrate de la phtalphénylisoimide avec de l'alcool méthylique. Tandis que sa préparation, en suivant ce chemin, n'offre pas la moindre difficulté, l'action de l'alcool méthylique sur la phtalphénylamide ne donne que de petites quantités d'éther amidoïque. Nous avons chauffé l'anile avec 4 à 5 fois son poids d'alcool méthylique en tubes scellés à 130°—160°. Par le refroidissement l'anile inaltérée se dépose. Après filtration le liquide est évaporé;

---

[1]) Ce Recueil XV, p. 347.

le résidu est dissous à chaud dans de l'éther éthylique anhydre. L'éther amidoïque cristallise en aiguilles, fondant de 110° à 115°. La masse fondue se décompose facilement. Pour l'analyse le corps fut séché sur de l'acide sulfurique.

0.3243 gr. de matière donnèrent 15 c. c. d'azote à 12° et sous une pression de 765 m. m.

	Trouvé	Calculé pour $C_{15}H_{13}AzO_3$
Az	5.5	5.5

L'éther méthylique de l'acide phtalphénylamique est un corps peu stable; sa solution méthylalcoolique et bouillante se décompose lentement pour la plus grande partie en phtalanile et en alcool méthylique; par contre on peut démontrer la formation de petites quantités d'éther amidoïque en faisant bouillir pendant quelques jours la solution méthylalcoolique de la phtalanile.

Ether méthylique de l'acide orthosulfamidobenzoïque $C_6H_4<\begin{matrix}SO_2 . AzH_2\\COOCH_3\end{matrix}$.

En chauffant pendant quelques heures à 170° en tube scellé la saccharine $C_6H_4<\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}>AzH$ avec son poids quintuple d'alcool méthylique, on obtient l'éther orthosulfamidobenzoïque, déjà préparé par M.M. Remsen et Dohme [1]). On évapore l'alcool et l'on cristallise le résidu, d'abord dans de l'acétone dilué, puis dans du chloroforme. Le point de fusion des cristaux se trouve de 125° à 129°. Leur composition correspond à la formule $C_8H_9AzSO_4$.

---

[1]) Amer. Chem. Journal 11, p. 344 (1889). L'éther éthylique de l'acide orthosulfamidobenzoïque a été préparé par M.M. Fahlberg et List (Berichte 20, p. 1596) en dirigeant à travers une solution éthylalcoolique de saccharine un courant de gaz chlorhydrique. Nous regrettons que nous n'ayons pu fixer l'attention sur cette transformation d'une imide en éther amidoïque dans notre note sur l'action de l'acide chlorhydrique méthylalcoolique sur quelques phénylimides d'acides bibasiques, le travail de M.M. Fahlberg et List nous étant alors inconnu.

0.1500 gr. de matière donnèrent 0.2475 gr. de CO_2 et 0.0571 gr. de H_2O.

	Trouvé	Calculé pour $C_8H_9AzSO_4$
C	45.—	44.65
H	4.2	4.2.

En terminant, nous remercions M.M. VAN BREUKELEVEEN et VAN HAARST du dévouement, avec lequel ils nous ont assistés dans ces recherches.

Delft/Amsterdam, Août 1899.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur quelques dérivés de l'acide pyrotartrique (méthylesuccinique) et de son isomère l'acide glutarique,

PAR *M.* P. A. MEERBURG HZN.

Comme on le sait les propriétés physiques, tels que le point d'ébullition, le point de fusion, la solubilité etc. présentent dans les séries homologues de substances organiques certaines régularités, p. e. une augmentation ou une diminution des nombres qui les expriment; du moins si l'on comprend sous le nom d'homologue, non pas les homologues empiriques, mais les véritables homologues structurels, et l'on voit très souvent en outre que les combinaisons à nombre pair d'atomes de carbone et celles à nombre impair forment des séries homologues séparées.

BAEYER [1]) fixa l'attention sur le point de fusion des acides bibasiques, aliphatiques saturés, HENRY [2]) aussi sur leur solubilité et celle de leurs dérivés. Cependant il ne faut pas perdre de vue que ces acides bibasiques normaux forment en effet les termes initiaux de séries homologues bien défi-

[1]) Ber. d. D. ch. G. X, p. 1286.

[2]) Cpt. rend. 1884, **99**, p. 1157. 1885, **100**, p. 60, 742 et 948.

nies de diacides α, β, γ, δ, etc.; on a donc ici différentes sortes d'homologues p. e. l'acide méthylemalonique est l'homologue de l'acide malonique, l'acide méthylesuccinique, celui de l'acide succinique etc.

Il est frappant que dans cette série d'acides nos connaissances sur les dérivés les plus simples, tels que les éthers méthyliques, les amides, les mono- et les diméthylamides, aient fait si peu de progrès, surtout pour les termes plus élevés. Mais même pour les termes inférieurs nous ne les connaissons pas tous, p. e. la diméthylamide (ou tétraméthylamide) de l'acide pyrotartrique n'est pas connue et pour l'acide glutarique on ne connaît ni l'éther méthylique neutre ni la méthylamide (ou diméthylamide) ni la diméthylamide (ou tétraméthylamide); on n'en connaît que l'amide et l'éther éthylique neutre.

Comme j'avais préparé, par la distillation sèche de l'acide citrique, les acides citraconique et itaconique que j'avais réduits par l'amalgame de sodium, je possédais une certaine provision d'acide pyrotartrique et je résolus d'en préparer l'éther méthylique neutre, que je croyais alors inconnu, parce qu'il n'est pas encore mentionné dans Beilstein, et la diméthylamide (ou tétraméthylamide) et de combler ainsi ces lacunes. J'ai préparé aussi la méthylamide (ou diméthylamide) et trouvé un tout autre point de fusion que celui que M. Henry avait indiqué pour ce corps en 1885; c'est pourquoi je l'ai préparé de deux manières: par l'éther méthylique et par le chlorure; elles m'ont donné le même produit.

J'ai ensuite préparé avec de l'acide glutarique (Merck) l'éther méthylique neutre, la méthylamide (ou diméthylamide) et la diméthylamide (ou tétraméthylamide) de cet isomère de l'acide pyrotartrique, afin de pouvoir comparer leurs propriétés physiques avec celles de leurs isomères et de leurs homologues en tant qu'ils sont connus.

Pyrotartrate méthylique neutre.

Je l'ai préparé de la façon ordinaire, c'est à dire en dissolvant l'acide p. e. 10 gr. dans de l'alcool méthylique pur 10 c. c. et en faisant passer dans cette solution du gaz chlorhydrique sec jusqu'à saturation. Puis, après une ébullition de quelques minutes à un réfrigérant ascendant, j'ai évaporé à moitié la solution au bain-marie et versé dans de l'eau. L'éther se sépara à l'état huileux, le liquide aqueux fut saturé par le carbonate de sodium et épuisé par l'éther ordinaire. Après évaporation de l'éther, le résidu, environ 12 gr., fut séché pendant quelques jours avec du sulfate de sodium anhydre puis distillé sous une pression de 32 m. m. Ce qui passait dans ces conditions entre 99°.5 et 100° avait le poids spécifique $d_4^{15} = 1.07872$, $d_4^{16} = 1.07762$. Cette détermination a été faite avec un picnomètre d'une capacité d'environ 1 c. c.

Le point d'ébullition sous la pression ordinaire fut trouvé à 197°.5—198°, $B_0 = 750.7$ m. m.

L'analyse de ce liquide incolore fournit les résultats suivants:

0.2334 gr. donnèrent 0.4470 gr. CO_2 et 0.1556 gr. H_2O.
0.1758 „ „ 0.3364 „ „ „ 0.1194 „ „

Donc: Trouvé			Calculé pour $C_7H_{12}O_4$
52.23	52.19	C	52.50
7.47	7.55	H	7.50

Plus tard j'ai trouvé que cet éther avait déjà été préparé par M. Brühl en 1893 [1]). Ce savant indique pour le point d'ébullition sous 22 m. m. 101°; pour celui sous $B_0 = 759$ m. m. 197°.

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 26, p. 338.

Pyrotartrométhylamide (diméthylamide a. b.).

Elle fut obtenue des deux façons suivantes:

a. Par l'éther méthylique, en chauffant celui-ci avec un excès (5 p. 100) d'une solution aqueuse de méthylamine de 33 p. 100 pendant 20 heures au bain-marie en tube clos. Puis j'ai évaporé la solution et recristallisé le résidu sec par le benzène. J'ai obtenu ainsi de très fines aiguilles blanches, du point de fusion 164°—165°, que j'ai analysées.

0.0984 gr. donnèrent 14.7 c.c. d'azote à 12°.5 et 766 m.m.
0.1500 „ „ 0.2920 gr. CO_2 et 0.1228 gr. H_2O.

Donc: Trouvé		Calculé pour
	$Az.\frac{H}{CH_3}CO-C\frac{H}{CH_3}CH_2-CO-Az\frac{H}{CH_3}$	
53.09	C	53.16
9.09	H	8.86
17.94	Az	17.72

Cette méthylamide est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, le chloroforme et le benzène, à peu près insoluble dans l'essence de pétrole.

M. Louis Henry [1]) qui l'a préparée par l'action de la méthylamine en solution aqueuse de 33 p. 100 sur l'éther éthylique à la température ordinaire avait indiqué comme point de fusion 113°—115°.

b. Par le chlorure de l'acide pyrotartrique.

Ce chlorure, préparé de la façon ordinaire à l'aide de PCl_5, fut purifié par un fractionnement dans le vide. Il distillait sous une pression de 15 m. m. à 87°, et ne se congélait pas par refroidissement à —50°.

Une solution éthérée du chlorure fut versée goutte à goutte dans une solution de méthylamine sèche dans l'éther absolu, en refroidissant à 0° et en ayant soin qu'il restât un

[1]) Compt. rend. 100, p. 946.

excès d'amine d'environ 5 p. 100. Filtré après quelque temps à l'abri de l'air, l'éther ne contenait rien, la méthylamide étant insoluble dans ce liquide. Le résidu, contenant le chlorhydrate de méthylamine et la méthylamide, fut extrait avec du benzène bouillant, d'où se déposa la méthylamide en fines aiguilles, qui furent recristallisées plusieurs fois dans le même dissolvant jusqu'à ce qu'elles fussent exemptes de chlore. Le point de fusion fut trouvé aussi de 164°—165°.

L'analyse donna les résultats suivants:

0.1882 gr. donnèrent 28.4 c c., d'azote à 16° et 767.7 m.m.
0.1804 „ „ 0.3500 gr. CO^2 et 0.1466 gr. H^2O.

Donc: Trouvé		Calculé
52.91	C	53.16
9.03	H	8.86
17.77	Az.	17.72

J'en ai décomposé une partie avec de la potasse caustique et recueilli l'amine qui se dégageait dans l'alcool. Cette solution fournit avec une solution alcoolique de bromobenzène dinitrée de fines aiguilles, qui recristallisées par l'alcool avaient le point de fusion 175°—176°; M. van Romburgh [1]) indique 178°. Par cette réaction, la réaction de M. van Romburgh, il est donc démontré que c'est un dérivé de la monométhylamine.

Pyrotartrodiméthylamide (tétraméthylamide).

Elle fut préparée au moyen du chlorure de l'acide, dont une solution éthérée fut ajoutée goutte à goutte à une solution éthérée de diméthylamine à 0° et avec un excès d'amine de 5 p. 100 environ. En évaporant la solution

[1]) Ce Rec. 2, p. 105.

éthérée, filtrée, j'obtins un liquide incolore, ne se solidifiant pas dans un mélange de glace et de sel.

Ce liquide fut distillé dans le vide obtenu par une pompe à eau et à mercure de Boltwood. Il distillait d'une manière assez constante entre 130° et 131° sous une pression d'environ 1 m. m., mais en l'examinant avec une perle d'oxyde de cuivre je remarquais qu'il contenait du chlore; et même après un certain temps le chlorhydrate de diméthylamine se sépara en aiguilles. J'ai tâché de différentes manières de l'en débarrasser, p. e. par distillation fractionnée et répétée dans le vide de la pompe de Boltwood; par dissolution dans le benzène et chauffage avec du carbonate de potassium fondu et pulvérisé; les meilleurs résultats cependant furent obtenus par la dissolution dans l'essence de pétrole, filtration du chlorhydrate de l'amine non dissous et évaporation de la solution. Le résidu presque exempt de chlore fut de nouveau distillé dans le vide de 0.5—1 m. m.; il passait entre 115°—120°. Je n'ai pas réussi à le solidefier, ni par un mélange d'acide carbonique et d'éther, ni dans le cryogène de Ducretet à — 60°. Une solution dans le chloroforme ne se cristallisa non plus dans le cryogène. Il est possible que le produit ne soit pas encore assez pur. Voici l'analyse.

0.2588 gr. donnèrent 33.8 c.c. d'azote à 17° et 753.3 m. m.
0.2606 „ „ 0.5550 gr. CO_2 et 0.2292 gr. H_2O.

Donc: Trouvé		Calculé pour $(CH_3)_2Az.CO.C\frac{H}{CH_3}.CH_2-COAz.(CH_3)_2$
58.08	C	58.06
9.77	H	9.68
15.02	Az	15.05

Glutarate méthylique neutre.

Cet éther fut préparé comme celui de l'acide pyrotartrique. C'est un liquide incolore, d'odeur faible mais agréable. Séché avec du sulfate de sodium anhydre il distillait sous une pression de 13 m.m. de 93°.5—94°.5, sous $B_0 = 751.5$ m.m. de 213°.5—214°. Le poids spécifique, déterminé à l'aide d'un picnomètre d'une capacité d'un c. c., fut trouvé $d\,{}^{15}_{4} = 1.09337$.

L'analyse fournit les résultats suivants:

0.1442 gr. donnèrent 0.2762 gr. CO_6 et 0.0970 gr. H_2O.

Donc: Trouvé		Calculé pour $C_7H_{12}O_4$
52.24	C	52.50
7.48	H	7.50

Glutarométhylamide (diméthylamide a. b.).

Elle fut préparée au moyen du chlorure de la même façon que le dérivé correspondant de l'acide pyrotartrique. Le chlorure préparé avec l'acide glutarique et PCl_5 bouillait à 100° sous 15 m. m. Ici aussi l'éther, dans lequel le chlorure et la méthylamine avaient réagi ensemble, ne contenait rien et le mélange de chlorhydrate d'amine et de méthylamide fut séparée par le benzène bouillant. En la dissolvant ensuite à chaud dans le chloroforme et en ajoutant à cette solution du benzène jusqu'à ce que le liquide commençât à se troubler légèrement, elle cristallisa en d'assez grandes aiguilles.

Cette méthylamide est insoluble dans l'éther et l'essence de pètrole, soluble dans le benzène, très soluble dans l'eau, le chloroforme et l'acétone. Son point de fusion se trouve à 126°.

L'analyse élémentaire donna le résultat suivant.

0.1662 gr. donnèrent 25.4 c.c. d'azote à 16° et 767.9 m.m.
0.2108 „ „ 0.4098 gr. CO_2 et 0.1694 gr. H_2O.

Donc: Trouvé		Calculé pour $CH_3^{H} > Az-CO-(CH_2)_3-CO.Az\,CH_3^{H}$
53.02	C	53.16
8.93	H	8.16
17.92	Az	17.72

Glutarodiméthylamide (tétraméthylamide).

Elle fut préparée de la même façon que la précédente avec le chlorure de l'acide et la diméthylamine en solution éthérée, l'amine en excès de 5 p. 100. La solution filtrée laissa par évaporation un liquide incolore, qui se solidifia par le refroidissement avec un mélange de glace et de sel. Recristallisé par le chloroforme j'obtins des cristaux grands et épais, des losanges transparents. Ils sont extrêmement hygroscopiques et ne fournirent de bons résultats à l'analyse que quand je les eus chauffés dans un courant d'air sec pendant quelque temps un peu au-dessus de la température de fusion qui se trouve entre 49° et 51°:

0.2438 gr. donnèrent 32.2 c.c. d'azote à 18° et 764.8 m.m.
0.1588 „ „ 0.3354 gr. CO_2 et 0.1434 gr. H_2O
0.1228 „ „ 0.2600 „ „ „ 0.1086 „ „

Donc: Trouvé			Calculé pour $(CH_3)_2Az.CO.(CH_2)_3.CO.Az(CH_3)_2$
57.60	57.75	C.	58.06
10.—	9.83	H.	9.68
15.35		Az.	15.05

J'ai réuni dans le tableau suivant les points d'ébullition des éthers méthylique et éthylique neutres, les points de fusion des amides et de leurs dérivés méthyliques de quelques acides bibasiques à nombre pair et à nombre impair d'atomes de carbone.

Nom de l'acide.	éther méthylique pt. d'éb.	éther éthylique pt. d'éb.	amide pt. de f.	méthylamide pt. de f.	diméthylamide pt. de f.
lique	163°.5	184°—186°.1		210°	80°
cinique	195°.2	216°	243°	175°	81°
thylesuccinique).	197°.5—198°	217°.5—218°.5	175°	165°	
pique		245°	220°	151°—153°	
érique		282°—286°			
acique		307°—308°	208°		
onique	181°.5	198°	170°	136°	
thylemalonique).	178°—179°.5	196°.5 [1])	206°	154°	
méthylemalonique)	177°—178°	194°.5 [2])			
tarique	213°.5	236°.5—237°	176°	126°	49°—51°
élique					
laïque					

Ce qui frappe dès l'abord c'est le grand nombre de lacunes qu'il serait désirable de remplir. Ensuite, en comparant les points d'ébullition des différents éthers, on remarquera des indices de régularités qu'on ne saurait attribuer tout à fait au hasard; quoique en effet tous les points d'ébullition n'aient pas été déterminés dans les mêmes conditions. Les points d'ébullition des éthers méthyliques des acides oxalique et succinique, donc d'acides à nombre pair d'atomes de carbone, diffèrent entr'eux de 32° et ceux des acides malonique et glutarique, donc à nombre impair, diffèrent tout autant. On attendrait donc à ce que les éthers éthyliques présentassent, sinon la même différence, au moins une régu-

[1]) 196°.5 Krestownikow; 198°.5—199°.5 Perkin.

[2]) 194°.5 Thorne; 196°.2—196.7° Perkin.

larité pareille. En effet, si l'on compare entr'eux ceux à nombre pair, on voit la tendance à une régularité; les deux premiers termes présentent une différence de 30° (32°), le troisième de 29°, le quatrième — celui de l'acide subérique — présente un grand écart; s'il était de ± 276° au lieu de 282°—286°, celui de l'acide sébacique 307°—308° rentrerait alors aussi dans la règle. Mais si l'on compare les deux seuls éthers qui soient connus de la série impaire on voit qu'ils présentent une différence plus grande; serait-il trop hasardé de présumer que le point d'ébullition du glutarate éthylique indiqué soit trop haut, et causé par une impureté? Je regrette ne pas avoir pu trouver l'occasion de le vérifier.

En comparant des homologues, produits par l'introduction de CH_3, on trouve de même quelques indices de régularité, car on voit pour les termes à nombre impair baisser de 2° le point d'ébullition, tant pour les éthers méthyliques qu' éthyliques (des acides méthyle- et diméthyle malonique), tandisque pour ceux à nombre pair (succinique et méthyle-succinique) il s'élève de 2°.

Quant aux amides et leurs dérivés méthyliques on n'en connaît pas assez encore; néanmoins il me semble que les points de fusion des amides présentent une régularité analogue à celle des acides eux-mêmes; c'est à dire que ceux des amides d'acides à nombre pair d'atomes de carbone baissent quand le nombre des atomes de carbone s'élève, tandis que ceux des amides d'acides à nombre impair font le contraire, de sorte que les points de fusion se rapprocheront dans les deux séries à mesure qu'on monte.

Les points de fusion des méthylamides semblent baisser dans les deux séries.

Quant aux poids spécifiques des différents éthers, si l'on admet que tous ont été déterminés avec des produits purs et avec la même exactitude, tout ce qu'on peut voir, en comparant les chiffres indiqués, c'est qu'ils baissent tant dans la série paire que dans la série impaire pour les éthers méthylique et éthylique, quand le nombre des atomes de

carbone de l'acide monte, ainsi que le montre le tableau suivant.

Poids spécifiques à 15°.

Nom de l'acide.	éther méthylique.	éther éthylique.
oxalique	1.1479 (à 54°)	1.08563
succinique	1.12611	1.04645
(méthylesuccinique) . .	1.07872	1.01885
adipique		
subérique	1.014 (à 18°)	0.98516
sébacique		0.96824
malonique	1.16028	1.06104
(méthylemalonique) . .	1.107	1.02132
(diméthylemalonique) .	1.071	1.00153
glutarique.	1.09337	1.0284
pimélique		0.9988
azélaïque		

L'introduction de CH_2 dans la chaîne carbonée des acides fait baisser aussi le poids spécifique de leurs éthers méthylique et éthylique, tant dans la série paire qu'impaire, et même un peu plus chez les éthers méthyliques que chez les éthers éthyliques.

Leide, Juillet 1899.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Sur le phényl- et le parachlorophényl-nitrométhane [1]),

PAR *M.* A. VAN RAALTE.

I.

Introduction.

La constitution $R - CH_2 AzO_2$, attribuée aux corps nitro-aliphatiques par VICTOR MEYER, qui les a découverts, fut longtemps généralement admise malgré les objections de M.M. GEUTHER, KISSEL, MICHAEL et NEF.

Cependant la formule de VICTOR MEYER ne s'accorde pas avec le fait, que dans les nitroparaffines primaires on ne peut remplacer qu'un des atomes H par un métal; elle représente comme tout à fait équivalents les deux atomes H, liés au même atome C, qui porte le groupe AzO_2.

La coloration des solutions alcalines du m-nitrophényl-nitrométhane et d'autres corps nitro, qui ont un groupe $CH . AzO_2$, combiné avec des radicaux négatifs, fit supposer à M. HOLLEMAN [2]), que les sels sodiques de ces corps dérivent d'une combinaison, ayant le groupe $C = AzOH$, en analogie avec les oximes, qui ont un groupe négatif lié à $C = AzOH$ et dont les combinaisons métalliques sont

---

[1]) Thèse pour obtenir le grade de docteur ès Sciences. Groningue Juin 1899.

[2]) Ce Rec. 14, 128.

également colorées. La cause du phénomène, que la décoloration d'une telle solution par un acide a lieu dans un temps mesurable, peut se trouver dans la transformation des anions jaunes en anions incolores tautomériques. La détermination de la conductibilité moléculaire pendant le changement de couleur mène à cette explication. La conductibilité diminue en même temps que l'intensité de la couleur, et ne devient constante qu'au moment où le liquide est devenu tout à fait incolore.

m-Nitrophényl-nitrométhane paraît donc exister sous deux formes, dont l'une aurait la constitution $R - CH_2 - AzO_2$, l'autre, la forme labile, contiendrait le groupe $AzOH$; avec la dernière s'accorderaient les dérivés métalliques.

M. Holleman, en étudiant l'existence de deux modifications chez les autres corps nitro, réussit ensuite à isoler [1]), en ajoutant de l'acide sulfurique dilué à la solution aqueuse du dérivé sodique du phénylnitrométhane, une modification cristallisée de ce corps, qui se convertit en quelques heures en phénylnitrométhane liquide.

M.M. Hantzsch et Schulze obtinrent également cette modification [2]), admettant plus tard [3]), que c'était M. Holleman qui le premier l'avait trouvée et analysée. Ils donnent à la forme labile, cristallisée, la constitution $C_6H_5 - \underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH} - AzOH$, parce que cette formule explique le mieux sa conduite.

La modification iso seulement semble donner directement des combinaisons métalliques; tandis que le corps nitro normal ne se dissout que lentement dans une forte lessive, le corps iso est déjà soluble dans une solution de carbonate de soude. $FeCl_3$ colore la solution alcoolique du corps iso en rouge; la solution du corps normal reste incolore.

---

[1]) Ce Rec. 15, 356.
[2]) B. 29, 699.
[3]) B. 29, 2251.

Pour soutenir son opinion, que le groupe $=AzOH$ se trouve dans quelques combinaisons nitro, M. HOLLEMAN [1]) traita le dérivé sodique du phénylnitrométhane avec le chlorure de benzoyle; il se forma de l'acide dibenzhydroxamique.

Ces recherches avaient lieu en même temps que celles de M. NEF [2]) qui, avec M. JONES, obtint l'acide benzoyleacétylehydroxamique par l'action du chlorure de benzoyle sur le dérivé sodique du nitroéthane.

Par ces expériences l'existence d'un groupe OH dans ces corps nitro est rendue très vraisemblable. Cependant la possibilité n'était pas exclue, que les corps nitro fussent d'abord décomposés par l'action des chlorures d'acides, sous formation d'hydroxylamine qui, par réaction secondaire, forme avec les chlorures d'acides des acides hydroxamiques.

Les expériences de M. KISSEL, qui obtint l'acide dibenzhydroxamique dans la réaction du sodium-nitroéthane avec le chlorure de benzoyle, rendent cette interprétation possible.

M. HOLLEMAN prouva qu'il n'en est pas ainsi. Il traita le sodium-phénylnitrométhane avec le chlorure de l'acide paranitrobenzoïque et d'autre part le sodium-nitrophényl-nitrométhane avec le chlorure de l'acide benzoïque. Les produits de ces deux réactions diffèrent; on peut en conclure que ces corps sont les produits primaires de l'action des chlorures d'acide sur les dérivés sodiques des corps nitro.

M. HOLLEMAN [3]) démontra encore, que les acides hydroxamiques, obtenus par ces réactions, sont identiques avec ceux qu'il prépara, par voie synthétique, de l'hydroxylamine.

L'existence d'un groupe ONa dans les dérivés sodiques des corps nitro étant ainsi prouvée et la vraisemblance,

---

[1]) l. c.
[2]) B. 29, 1218.
[3]) Ce Rec. 16, 184.

qu'il existe une modification labile des corps nitro, s'accordant avec le dérivé sodique, étant fondée, il était souhaitable de continuer l'étude de cette isomérie.

M. HOLLEMAN [1]) le fit pour le méta-, l'ortho- et le paranitrophényl-nitrométhane.

La modification iso de ces trois corps dans une solution aqueuse est tellement instable, qu'elle n'existe que pendant un très court espace de temps. La couleur de la solution de la combinaison sodique ne disparaît pas soudainement par de l'acide étendu, mais peu à peu, tandis que les corps nitro normaux se précipitent. La modification iso du paranitrophényl-nitrométhane fut obtenue par M.M. HANTZSCH et VEIT [2]) à l'état cristallisé. Quand on la réchauffe elle se transforme dans la modification normale, de sorte que les points de fusion des deux modifications coïncident.

Le parabromophényl-nitrométhane a une modification iso plus stable. M.M. HANTZSCH et SCHULZE [3]) l'obtinrent par précipitation de la solution de la combinaison sodique avec un acide minéral; on peut la recristalliser en ajoutant de la ligroïne à la solution benzénique. Ce n'est qu'après quelques heures que la modification iso (à l'état solide) se transforme dans le corps normal, qui est également précipité directement de la solution de la combinaison sodique par de l'acide carbonique.

En même temps que la transformation dans la modification normale s'accomplit, perceptible à l'état solide par l'abaissement du point de fusion, la réaction avec le chlorure de fer disparaît; la transformation du corps normal dans la modification iso a lieu avec une grande vitesse sous l'influence d'un alcali, de sorte que, immédiatement après y avoir ajouté un peu d'alcali et en y joignant ensuite de

---

[1]) Ce Rec 15, 365.
[2]) B. 32, 622.
[3]) B. 29, 2251.

l'acide acétique, la réaction avec le $FeCl_3$ est notable.

La détermination de la conductibilité, faite par M. Davidson [1]), des solutions de parabromophényl-nitrométhane et parabromophényl-isonitrométhane prouve que le corps iso a le caractère évidemment acide, tandis que la combinaison normale, sa solution aqueuse étant non-conductrice, n'est pas acide.

L'influence soi-disant acidifiante du groupe AzO_2 sur les atomes H, liés au même atome de C, n'existe donc pas.

Dans la formation des combinaisons sodiques des corps nitro de la constitution $R-CH_2-AzO_2$ l'atome métallique ne substitue pas un atome H, mais se lie à un atome O. Les sels ont la formule $R.CH.AzO.ONa$, c'est à dire, les corps nitro normaux sont isomérisés par un alcali en des acides ayant le groupe OH; eux-mêmes n'ont un caractère acide qu'en apparence.

Dans les acides nitrobarbiturique et diméthyl-nitrobarbiturique M. Holleman [2]) trouva des corps nitro-aliphatiques, dont la forme iso est la modification la plus stable.

M. Lucas [3]) montra que pour la nitroacétophénone (benzoylenitrométhane) et vraisemblablement aussi pour la nitroacétone la modification normale est la plus stable à l'état solide, la forme iso au contraire la plus stable en solution aqueuse.

Dans son mémoire „Zur Constitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen" M. Hantzsch [4]) donne un aperçu des méthodes, par lesquelles il est possible de conclure à la constitution d'un corps avec un groupe d'atomes labile dans le cas où l'un des isomères est conducteur de l'électricité, et que l'autre ne l'est pas. Ces méthodes, la conductibilité, la neutralisation lente des „acides-

---

[1]) B. 29, 2258.
[2]) Ce Rec. 16, 162.
[3]) B. 32, 600.
[4]) B. 32, 575.

pseudo", la coloration des sels de corps incolores, la réaction avec le phénylisocyanate, le pentachlorure de phosphore et la „réaction à ammoniaque" sont, dans plusieurs cas, suffisantes pour nous donner la certitude que le corps a la structure normale ou bien iso.

Après ces expériences et ces considérations nous pouvons en toute sûreté accepter que les corps nitro normaux ont la structure que VICTOR MEYER leur donna primitivement; que les corps iso-nitro et leurs dérivés sodiques ont le groupe AzOH, resp. AzONa.

Mes expériences, décrites dans les pages suivantes, sur le phénylnitrométhane et le parachlorophényl-nitrométhane, l'ont affirmé de nouveau.

II.

Préparation du phénylnitrométhane.

M.M. HANTZSCH et SCHULZE ont donné [1]) un résumé des méthodes pour la préparation du phénylnitrométhane. On peut les ranger en trois catégories:

la méthode de M. GABRIEL [2]);
la méthode de M. KONOWALOW [3]);
les modifications variées de la méthode de VICTOR MEYER [4]).

La méthode de M. GABRIEL est trop longue et le rendement trop petit pour s'en servir pour la préparation du corps. En partant du chlorure de benzyle, il prépare le

---

[1]) B. **29**, 699.
[2]) B. **18**, 1254.
[3]) B. **28**, 1860.
[4]) A. **171**, 19.

cyanure de benzyle, l'acide phénylacétique, la benzylidène-phtalide, la dinitrobenzylidène-phtalide et enfin le phénylnitrométhane.

La méthode de M. Konowalow semble, à priori, la plus simple. Sa prescription est peu complète: „Am besten gelingt die Nitrierung mittelst Salpetersäure von 1.12 specifischem Gewicht bei einer Temperatur von 100°", tandis qu'il prescrit en général [1]:

„Die betreffende Verbindung wurde in zugeschmolzenen Glasröhren mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, wobei Temperatur und Dauer der Erhitzung für jeden einzelnen Fall durch Versuche ermittelt wurden."

En nitrifiant le toluène suivant cette méthode il obtint 50 p. 100 du rendement théorique.

Je n'ai pas réussi à préparer par la méthode de M. Konowalow une quantité quelque peu importante du phénylnitrométhane [2].

Je fis deux séries de ces expériences de nitrification, la première avec la quantité théorique d'acide nitrique, la seconde avec deux fois cette quantité.

Série I.

18.4 grammes de toluène pur furent chauffés avec 63 grammes d'acide nitrique (poids spécifique 1.12) dans un tube scellé à 100°.

Dans un entonnoir à robinet la couche de toluène fut séparée du liquide aqueux et ensuite séchée par du sulfate de soude anhydre. Alors, avec une solution d'à peu près 4 p. 100 de méthylate de soude dans de l'alcool méthylique, le dérivé sodique du phénylnitrométhane ainsi que le sel sodique de l'acide benzoïque furent précipités. Le précipité

---

[1]) B. 28, 1853.

[2]) M. Hantzsch n'y réussit non plus, d'après une communication personnelle à M. Holleman.

fut redissous dans de l'eau et le phénylnitrométhane formé en fut précipité par de l'acide carbonique. Après filtration l'acide benzoïque fut précipité en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution.

a. L'échauffement dura trois heures. La pression dans le tube n'était pas augmentée; le toluène n'avait pas changé.

b. L'échauffement dura six heures. Dans le tube régna une faible pression; il s'était formé un peu d'acide benzoïque et une trace de phénylnitrométhane.

c. L'échauffement dura douze heures. La pression dans le tube était faible; il ne s'était formé que deux gouttes de phénylnitrométhane et peu d'acide benzoïque.

d. L'échauffement dura vingt-quatre heures. La pression dans le tube était considérable; il s'était formé deux gouttes de phénylnitrométhane et beaucoup d'acide benzoïque.

Série II.

9.2 grammes de toluène furent chauffés avec 63 grammes d'acide nitrique (poids spécifique 1.12) dans un tube scellé à 100°. Le contenu du tube fut traité comme dans la série I.

a. L'échauffement dura trois heures; il ne régnait pas de pression dans le tube; le toluène n'avait pas changé.

b. L'échauffement dura six heures. Il régna une faible pression dans le tube; un peu d'acide benzoïque et une trace de phénylnitrométhane s'étaient formés.

c. L'échauffement dura douze heures. La pression dans le tube était plus grande; peu d'acide benzoïque et deux gouttes de phénylnitrométhane s'étaient formés.

d. L'échauffement dura vingt-quatre heures. La pression dans le tube était très considérable. Il s'était formé une grande quantité d'acide benzoïque et deux gouttes de phénylnitrométhane.

Ces résultats ne donnant pas d'indication concernant des conditions plus favorables, j'abandonnai la méthode de M. Konowalow [1]) et je me mis à étudier les différentes modifications de la méthode de nitrification de Victor Meyer.

La modification originale, celle de M. Holleman [2]), l'action de $AgAzO_2$ sur le chlorure de benzyle dans de petits matras, me donna 55 gr. de sodium-phénylnitrométhane; j'avais employé 288 grammes de chlorure.

Ce rendement, 15 p. 100 de la théorie, n'est pas grand, mais très suffisant pour rendre la méthode propre à la préparation du corps.

Cependant la méthode a ce grand inconvénient, qu'il faut supporter l'action très désagréable du chlorure de benzyle et du nitrite de benzyle sur les muqueuses des yeux et du nez, quand on presse la masse.

La méthode de M.M. Hantzsch et Schulze [3]), qui préparent le phénylnitrométhane par l'action de l'iodure de benzyle en solution éthérique sur du nitrite d'argent, a cet inconvénient au plus haut degré. L'action physiologique insupportable se fait sentir déjà en préparant l'iodure de benzyle.

M. Hantzsch dit que le rendement, en se servant de l'iodure, est beaucoup amélioré et qu'il est d'environ 30 p. 100. En convertissant 126.5 grammes du chlorure de benzyle en iodure et après en corps nitro, j'obtins chaque fois 25 grammes de la combinaison sodique, bien lavée avec du benzène et séchée; c'est 16 p. 100 de la théorie.

Parce qu'on peut traiter à la fois, dans un matras, une grande quantité d'iodure, cette méthode exige moins de

---

[1]) Quelque temps après la fin de mon travail M. Konowalow publia de nouvelles recherches (C. B. 1899, 1237). Il nitrifie le toluène avec de l'acide azotique du p. s. 1.12 pendant 48 heures à 100°. D'après mes expériences il me semble peu probable que dans ce cas on obtienne de meilleurs résultats.

[2]) Ce Rec. 13, 408.

[3]) B. 29, 700.

soins que celle de M. HOLLEMAN; c'est pourquoi je la préfère, quand il est possible de manipuler au grand air.

Je tentais encore la modification que M. PAUWELS [1]) a appliquée à la transformation de l'iodure de propyle dans le corps nitro correspondant. L'iodure de benzyle fut ajouté en petites quantités au $AgAzO_2$, qui était couvert d'une couche d'éther, en agitant continuellement le matras. La réaction fut terminée sur un bain-marie. Le rendement dans ce cas était également 15 p. 100 de la théorie.

On peut supprimer le pressurage de la combinaison nitro, lequel exerce l'affreuse influence sur les muqueuses, dans toutes ces modifications de la méthode, en ajoutant un peu d'eau à la masse, après avoir précipité la combinaison sodique de la solution éthérique. L'eau dissout facilement cette combinaison; dans un entonnoir à robinet on peut traiter cette solution aqueuse avec de petites quantités d'éther jusqu'à ce qu'elle soit claire. Par de l'acide carbonique ou de l'acide acétique on peut alors précipiter le phénylnitrométhane.

III.

Préparation du p. chlorophényl-nitrométhane.

Pour parvenir au p-chlorophényl-nitrométhane $p\text{-}Cl.C_6H_4.CH_2.AzO_2$ je suis parti de la p-toluidine. La p-toluidine, dissoute dans un excès de HCl, fut diazotée de la manière ordinaire; le groupe $-Az=Az-$ fut éloigné d'après M. GATTERMANN [2]), le p-chlorotoluène formé fut distillé dans un courant de vapeur d'eau et dissous dans de l'éther; sa solution éthérique fut séchée avec du sulfate de soude anhydre. L'éther en fut distillé au bain-marie et le p-chloro-

---

[1]) Ce Rec. 17, 29.
[2]) B. 23, 1218.

toluène fractionné. Il me paraissait nécessaire de distiller toute la masse, qui est présente après la réaction, avec la poudre de cuivre, et de ne pas décanter le liquide aqueux, parce qu'il contient parfois la plus grande partie du p-chlorotoluène formé.

Je préparai le chlorure de p-chlorobenzyle en faisant arriver dans le p-chlorotoluène bouillant un courant de chlore, autant que possible dans la lumière directe du soleil [1]).

Cette méthode a le grand inconvénient, qu'il faut discontinuer de temps en temps la réaction, laisser refoidir l'appareil et le peser, pour constater si le poids a augmenté en proportion du poids moléculaire changé.

De plus il est possible qu'on pousse la réaction trop loin, de sorte que des produits non-désirés se forment à côté de la combinaison à préparer. Pour l'éviter je suspendis un thermomètre dans le liquide bouillant.

J'observai le point d'ébullition de mélanges du p-chlorotoluène et du chlorure de p-chlorobenzyle, se trouvant dans un petit matras auquel était soudé un réfrigerant à air ascendant. Un petit thermomètre d'Anschütz était pendu dans le liquide. A une certaine quantité du $Cl.C_6H_4.CH_3$ j'ai joint chaque fois $\pm$ un gramme de $Cl.C_6H_4.CH_2Cl$, jusqu'à ce que ces deux corps fussent présents en quantités à peu près égales. J'ai également joint chaque fois $\pm$ un gramme de $Cl.C_6H_4.CH_3$ à une certaine quantité du $Cl.C_6H_4.CH_2Cl$.

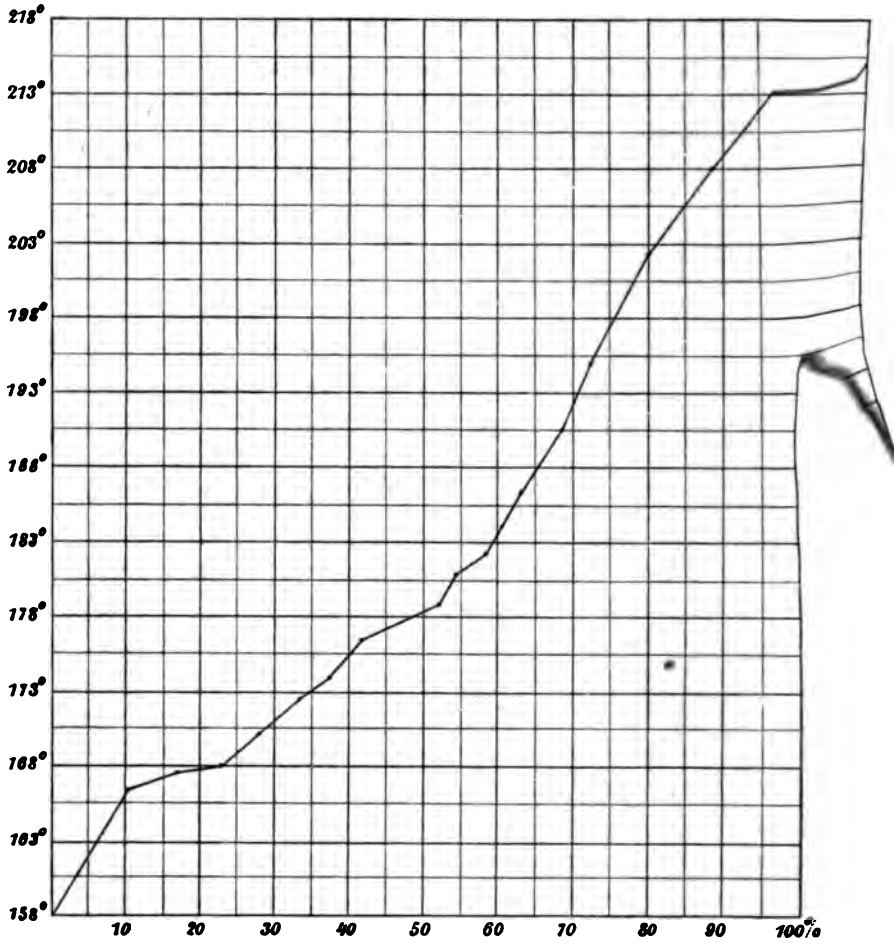
---

[1]) Jackson et Field B. 11, 904.

Voici le tableau qui résume les résultats:

Grammes de $Cl.C_6H_4.CH_3$.	Grammes de $Cl.C_6H_4.CH_2Cl$.	Pour 100 de $Cl.C_6H_4.CH_2Cl$ du poids total.	Point d'ébullition.
10.1	—	0	158°
10.1	1.2	10.6	166.5
10.1	2.13	17.4	167.5
10.1	2.91	22.4	168
10.1	3.91	27.8	170
10.1	5.06	33.4	172.5
10.1	6.12	37.7	174
10.1	7.18	41.6	176.5
10.1	9.33	48.0	178
10.1	11.13	52.4	179
9.05	10.75	54.3	181
7.75	10.75	58.1	182
6.40	10.75	62.7	184.5
5.55	10.75	65.9	186
4.87	10.75	68.8	191
4.—	10.75	72.9	195
2.45	10.75	80.1	202
1.4	10.75	88.5	208
—	10.75	100	215

La courbe, qui représente la marche des points d'ébullition, pour des quantités de p-$Cl.C_6H_4CH_2Cl$ croissantes, a la forme suivante:



Dans cette ligne il n'y a pas de point maximum. Il faut donc que le thermomètre, suspendu dans le p-chlorotoluène, monte continuellement pendant l'action du chlore sur le p-chlorotoluène. Quand il accuse 215° tout le p-chlorotoluène est transformé en chlorure de p-chlorobenzyle.

Une petite modification était encore nécessaire. La température du liquide bouillant baissait de 160° à 148° par suite du refroidissement par le chlore qui traversait. Alors il fallait finir la réaction quand le thermomètre accusait ± 197°. La

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

température s'éleva, le chlore n'agissant plus sur le liquide à ± 212°. Le poids du liquide était augmenté de 50 à 63.5 grammes, comme la théorie l'exige.

Le p-Cl. C_6H_4. CH_2Cl fut alors fractionné deux fois; les fractions jusqu'à 208°, 217°, et à 225° furent placées dans la glacière. Après quelque temps le chlorure de p-chlorobenzyle cristallisa, fut séparé du liquide à la trompe et lavé avec peu d'alcool. Du liquide filtré l'alcool fut distillé, le reste fractionné de nouveau, etc. Le rendement était alors de 55 grammes (86 p. 100 de la théorie) de p-Cl. C_6H_4. CH_2Cl. Point d'ébullition 214°. Point de fusion 29°.

Le chlorure de p-chlorobenzyle fut chauffé avec la quantité équivalente d'iodure de potasse dans de l'alcool, sur un bain-marie bouillant, dans un matras à réfrigérant ascendant, en l'agitant de temps en temps. Le liquide se colora en brun et il s'en sépara du chlorure de potasse. Toute la masse, après une demi-heure, est versée dans de l'eau. L'iodure de p-chlorobenzyle se dépose en forme de cristaux. Le rendement est à peu près théorique.

Après une recristallisation dans de l'alcool, le corps est obtenu en de belles aiguilles incolores, fondant à 64°, d'une odeur douce d'anis, attaquant fortement les muqueuses des yeux et du nez.

Le dosage de l'halogène d'après Carius donne:

0.1690 gr. p-Cl. $C_6H_4CH_2I$ donnent 0.2495 gr. d'argent halogéné = 0.1070 gr. halog. ou 63.3 p. 100.
Calculé 0.2533 gr. d'argent halogéné = 0.1087 gr. halog. ou 64.4 p. 100

(en supposant que l'argent halogéné contient le Cl et l'I dans des quantités proportionnées à leurs poids atomiques).

L'iodure de p-chlorobenzyle fut dissous dans de l'éther; la solution fut séchée par du sulfate de soude anhydre. Alors, à la temperature ordinaire, j'y ajoutai un peu plus

que la quantité équivalente de nitrite d'argent en petites quantités et en agitant le liquide; le mélange fut laissé ensuite en repos pendant 24 heures. Alors je filtrai et séchai de nouveau avec du Na_2SO_4 anhydre. L'éther fut distillé et du produit brut huileux la combinaison sodique fut précipitée avec une solution d'à peu près 4 p. 100 de méthylate de soude dans de l'alcool méthylique. Dans une presse à vis la masse est séparée du liquide adhérant. La masse solide est lavée quelques fois avec du benzène et pressée de nouveau. Le rendement est d'environ 62 p. 100 de la quantité théorique.

IV.

Action du chlorure d'acétyle sur le phénylnitrométhane.

A six grammes (1 mol.) de sodium-phénylnitrométhane pulverisés, divisés dans ± cinquante c. c. de benzène fraîchement distillé, on joint trois grammes (1 mol.) de chlorure d acétyle, fraîchement distillé. Immédiatement la réaction commence sous dégagement de chaleur; le liquide est filtré pendant qu'il est encore chaud. En se refroidissant il se fige en peu de temps, formant une bouillie épaisse de cristaux; filtrées à la trompe, les petites aiguilles fines forment un feutre.

Le point de fusion du corps est de 125 à 126°. Selon son origine c'est l'acétyle-phénylnitrométhane $C_6H_5-\underset{\underset{OC.CH_3}{|}}{CH}-AzO_2$.

L'analyse du corps donne des chiffres, s'accordant avec cette formule.

0,1318 grammes donnèrent 9.3 c.c. Az (Dumas), temp. 15°, b. 764 m.m.
Trouvé: Az 8.3 Calculé: 7.8

0.1354 grammes donnèrent CO_2 0.3004 gr., H_2O 0.0640 gr.

	C	H
Trouvé:	60.4	5.2
Calculé:	60.3	5.08

La distillation de ce corps avec de l'acide sulfurique dilué donne un liquide aqueux dont se dépose de l'acide benzoïque. Cette solution aqueuse fut évaporée avec du carbonate de soude. Le résidu séché donna la réaction du cacodyle. Dans le liquide, resté dans le matras, on peut démontrer la présence de l'hydroxylamine avec une solution alcaline de cuivre.

Ainsi le corps est un dérivé de l'hydroxylamine, à laquelle un groupe de benzoyle et un groupe d'acétyle sont liés; c'est de l'acide acétyl-benzhydroxamique: $C_6H_5CO.AzHO.OC.CH_3$.

La synthèse le prouve encore davantage. Du chlorhydrate de l'hydroxylamine je préparai, suivant Lossen [1]), de l'acide benzhydroxamique. 8 grammes (1 mol.) de son sel de baryte furent pulvérisés et divisés dans du benzène; on y ajouta 3.1 grammes (2 mol.) de chlorure d'acétyle, dissous dans du benzène. Le mélange fut chauffé pendant quelques minutes au réfrigérant ascendant et alors filtré. Du liquide filtré de petites aiguilles blanches se déposèrent: l'acide acétyl-benzhydroxamique. Point de fusion 125 à 126°. L'analyse donna les chiffres suivants:

0.1622 grammes donnèrent: 10.3 c.c. Az, b. 754 m.m., temp. 15°

Trouvé: Az 7.4 Calculé: 7.87.

0.1648 grammes donnèrent CO_2 0.3638 gr., H_2O 0.0722 gr.

	C	H
Trouvé:	60.1	4.9
Calculé:	60.3	5.03

La distillation avec de l'acide sulfurique dilué donna parfaitement le même résultat, que celui obtenu avec le corps préparé du phénylnitrométhane.

Ainsi les deux corps sont identiques. Encore ici le phénylnitrométhane se transforme en un dérivé de AzH_2OH.

L'acide acétyl-benzhydroxamique est le produit primaire de la réaction; il ne s'est pas formé primitivement de l'hydr-

[1]) A. 161, 347.

oxylamine, avec laquelle par réaction secondaire le chlorure acide s'est lié. Cela est évident, quand on remarque que l'acide benzoyl-acétylhydroxamique $CH_3.COAzHO.OC.C_6H_5$, point de fusion 98—99°, préparé par Jones [1]), diffère du produit décrit dans ce chapitre.

V.

L'action du chlorure de p-chlorobenzoyle sur le phénylnitrométhane et du chlorure de benzoyle sur le p-chloro-phénylnitrométhane.

Pour démontrer encore que les acides hydroxamiques, nés de l'action des chlorures acides sur les corps nitro, sont les produits primaires de la réaction, j'ai voulu prouver, qu'il y a de la différence entre les produits qui se forment dans l'action du chlorure de p. chlorobenzoyle sur le sodium-phénylnitrométhane et dans l'action du chlorure de benzoyle sur le sodium-p.chlorophénylnitrométhane.

En rapport avec la réaction du chlorure d'acétyle et celle du chlorure de p-nitrobenzoyle [2]), l'action du chlorure de p-chlorobenzoyle sur le sodium-phénylnitrométhane devrait donner l'acide p-chlorobenzoyl-benzhydroxamique.

Je préparai ce corps par la voie synthétique. Le p-chlorotoluène fut chauffé avec trois fois son poids de $KMnO_4$ et avec de l'eau pendant 5 à 6 heures au réfrigérant ascendant. [3]) Il paraissait nécessaire d'opérer dans une bouilloire de cuivre, les secousses produites par l'ébullition mettant les matras de verre en danger. Après le temps nommé la couleur du permanganate a disparu; le liquide chaud est

---

[1]) Am. 7, 20.
[2]) Ce Rec. 15, 356.
[3]) Emmerling B. 8, 881.

filtré du MnO_2 formé. L'acide p. chlorobenzoïque est précipité par de l'acide sulfurique dilué. On dissout au besoin de nouveau l'acide organique dans l'ammoniaque et le précipite par de l'acide chlorhydrique; il forme alors une masse blanche, crétacée, que l'on peut obtenir, par recristallisation dans de l'acide acétique glacial, en de fines aiguilles, groupées en faisceaux en forme d'étoiles. Point de fusion 237°.

Cet acide p-chlorobenzoïque fut traité dans une cornue avec son équivalent de PCl_5 [1]). Dans un bain d'huile de 160° le $POCl_3$ formé fut éloigné pour la plus grande partie. Le reste fut distillé en portant le bain à une température de 260°. Le produit brut fut fractionné et bientôt une grande partie, avec le point d'ébullition de 220 à 222°, fut obtenue. 28 gr. de l'acide me donnèrent 25 gr. du chlorure de p. chlorobenzoyle (± 80 p. 100 de la théorie). En refroidissant le corps liquide, il cristallise dans de beaux, grands cristaux vitreux, prismatiques, fondant à 15°.

8 gr. (1 mol.) de la combinaison barytique de l'acide benzhydroxamique furent divisés dans du benzène et chauffés un moment avec 7 gr. (2 mol.) de $p\text{-}Cl.C_6H_4COCl$. Encore chaud le liquide fut filtré du $BaCl_2$ formé. De la solution dans du benzène une belle combinaison incolore se déposa, du point de fusion 137°.

L'acide benzhydroxamique et le chlorure de p-chlorobenzoyle, chauffés pendant quelque temps à réfrigérant ascendant dans du benzène, donnent la même combinaison.

De même le sel sodique de l'acide benzhydroxamique et le chlorure de p-chlorobenzoyle donnent cette combinaison.

J'ai préparé le sel sodique de l'acide benzhydroxamique selon M. Jeanrenaud [2]), en traitant l'éther éthylique de l'acide benzoïque avec l'alcoolate de sodium et le chlorhydrate d'hydroxylamine, en employant l'alcool absolu comme dissolvant.

---

[1]) Emmerling B. 8, 881.

[2]) B. 22, 1272.

Voici l'analyse de l'acide p-chlorobenzoyl-benzhydroxamique $C_6H_5.CO.AzHO.OC.C_6H_4Cl$:

0.1890 gr. donnèrent 8.5 c.c. Az, temp. 20°, b. 769 m.m.
Trouvé: Az. 5.2. Calculé 5.08 p. 100.

0.1980 grammes donnèrent 0.1052 gr. $AgCl = 0.026$ Cl.
Trouvé: 13.1. Calculé 12.8 p. 100 Cl.

L'action du chlorure de p-chlorobenzoyle sur le sodium-phénylnitrométhane, divisé dans du benzène et chauffé pendant quelques minutes, me donna un produit cristallisé, de l'apparence des acides hydroxamiques, dont le point de fusion était peu distinct. Ce produit pouvait être un mélange des acides p. chlorobenzoyl-benzhydroxamique et p. dichlorodibenzoyl-benzhydroxamique, en rapport avec le produit de la réaction du chlorure de p-nitrobenzoyle sur le phénylnitrométhane [1]); cependant il semble encore contenir de l'acide p-chlorobenzoïque.

	Az	Cl
Acide p-chlorobenzoyl-benzhydroxamique contient	5.08 p. 100	12.8 p. 100
Acide p-dichlorodibenzoyl-benzhydroxamique	3.3 „ „	17.1 „ „
Acide p-chlorobenzoïque	—	22.6 „ „
Trouvé dans le produit	1.8 „ „	17.2 „ „

Je n'ai pas réussi à séparer du mélange les combinaisons pures. Des cristallisations fractionnées dans du benzène, dans de l'acide acétique glacial et dans des mélanges des deux ne me donnèrent pas le résultat désiré. Ces acides hydroxamiques sont tellement instables, qu'on ne peut les séparer par des alcalis même très dilués. Le produit traité p. e. avec de l'ammoniaque fort diluée se dissolvait partiellement. L'acide chlorhydrique précipitait de la solution une matière blanche, qui ne contient plus d'azote. La partie non dissoute était en même temps transformée en une combinaison libre d'azote.

J'ai cependant démontré que le produit contient des acides

---

[1]) Voir Holleman l. c.

hydroxamiques. Il fut chauffé dans un tube scellé pendant deux heures à 120° avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le liquide dans le tube contenait alors de l'hydroxylamine, comme le prouve la réduction à la temperature ordinaire du liquide d'Ost.

Le produit cherché de la réaction du chlorure de benzoyle sur le sodium-p.chlorophénylnitrométhane serait l'acide benzoyl-p.chlorobenzhydroxamique.

C'est par voie synthétique que je l'ai préparé. A 6.95 gr. de $AzH_2OH.HCl$ + 28.6 gr. de $Na_2CO_3.10H_2O$, dissous dans de l'eau, j'ajoutai 17.4 gr. de $p.Cl.C_6H_4.COCl$ en petites quantités. Chaque fois, après l'addition d'une quantité du chlorure d'acide, le matras fut agité jusqu'à ce que l'odeur eût disparu. Il se forma une masse blanche, qui fut filtrée à la trompe et lavée avec de l'eau, jusqu'à ce que le filtratum ne donnât plus de réaction avec le $AgAzO_3$. La masse blanche fut triturée dans un mortier avec une solution concentrée de carbonate de soude; le mélange fut ensuite agité dans une bouteille fermée pendant 24 heures. La masse entière ne se dissout pas. Du filtratum et de l'eau de lavage (la séparation complète du corps soluble et du corps insoluble exige beaucoup de temps) on précipita avec de l'acide chlorhydrique une matière blanche, qui fut dissoute dans de l'acide acétique glacial et précipitée par du benzène (l'acide p-chlorobenzoïque qui s'est formé reste dissous dans la liqueur-mère).

Ce corps, l'acide p.chloro-benzhydroxamique $Cl.C_6H_4.COAzHOH$, cristallise dans de petites plaques luisantes, transparentes, et fond à 168°.

0.1574 gr. donnèrent 11.1 c.c. Az, b. 767 m.m., temp. 22°.
Trouvé: Az 8.06. Calculé 8.02 p. 100.

La partie non dissoute dans le carbonate de soude c'est l'acide p.dichloro-dibenzhydroxamique $Cl.C_6H_4COAzHO.OC.C_6H_4Cl$. Je l'ai recristallisé dans de l'acide acétique glacial; il fond alors à 165°.

0.1982 gr. donnèrent 8.1 c. c. Az, temp. 28°, b 761 m.m.

Trouvé: Az 4.5 Calculé 4.51 p. 100.

J'ai encore préparé le sel sodique de l'acide p.chlorobenzhydroxamique suivant la méthode de M. JEANRENAUD (l. c.).

15.65 gr. de l'acide p-chlorobenzoïque furent chauffés avec un excès d'alcool absolu et 1.6 gr. d'acide sulfurique concentré pendant 5 heures au réfrigérant ascendant. Le liquide est versé dans de l'eau; il s'en sépare une huile, qui fut dissoute dans de l'éther. Le résidu éthéré représente l'éther éthylique de l'acide p-chlorobenzoïque (je n'ai pas trouvé cet éther mentionné dans la littérature); il fut purifié par la distillation; point d'ébullition 238°.

On ajouta ensuite 3.45 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine à une solution de 1.25 gr. de sodium dans 50 c. c. d'alcool méthylique absolu; le liquide filtré fut additionné de 1.25 gr. de sodium, dissous dans 50 c. c. d'alcool méthylique absolu et de 9.2 gr. de l'éther, dont je viens de décrire la préparation. Après quelque temps le sel sodique cristallisé de l'acide p.chlorobenzhydroxamique se déposa; il fut lavé avec de l'alcool absolu. Cependant le rendement est peu satisfaisant: j'ai obtenu 1.2 gr. du sel sodique (12.5 p. 100 de la théorie).

3.2 gr. de l'acide p.chloro-benzhydroxamique furent chauffés avec 2.7 gr. de chlorure de benzoyle dans du benzène au réfrigérant ascendant. En refroidissant il se dépose une masse cristallisée qui, recristallisée dans du benzène, fond à 158°. C'est l'acide benzoyl-p. chlorobenzhydroxamique

$$Cl . C_6 H_4 C O Az H O . O C . C_6 H_5.$$

0.1444 gr. donnèrent 5.8 c. c. Az. temp. 13°, b 762 m.m.

Trouvé: Az 4.8 Calculé 5.08 p. 100.

Je n'ai pas réussi non plus à séparer ce corps du mélange qui se formait en chauffant 7.4 gr. de sodium-p. chloro-

phénylnitrométhane avec 5.2 gr. de chlorure de benzoyle dans du benzène.

Le produit blanc, cristallisé, de la réaction n'a pas un point de fusion distinct, et se conduit d'une manière parfaitement analogue au produit obtenu du sodium-phénylnitrométhane et du chlorure de p-chlorobenzoyle.

La présence d'acides hydroxamiques dans le produit de la réaction put être constatée de même en le chauffant en tube scellé à 120° avec de l'acide chlorhydrique. La réduction du liquide d'Ost à la température ordinaire prouve alors la présence de AzH_2OH.

VI.

Sur les deux modifications du p. chloro-phénylnitrométhane.

Le p. chloro-phénylnitrométhane existe sous deux modifications. La modification stable est précipitée de la solution de sa combinaison sodique pure par de l'acide carbonique.

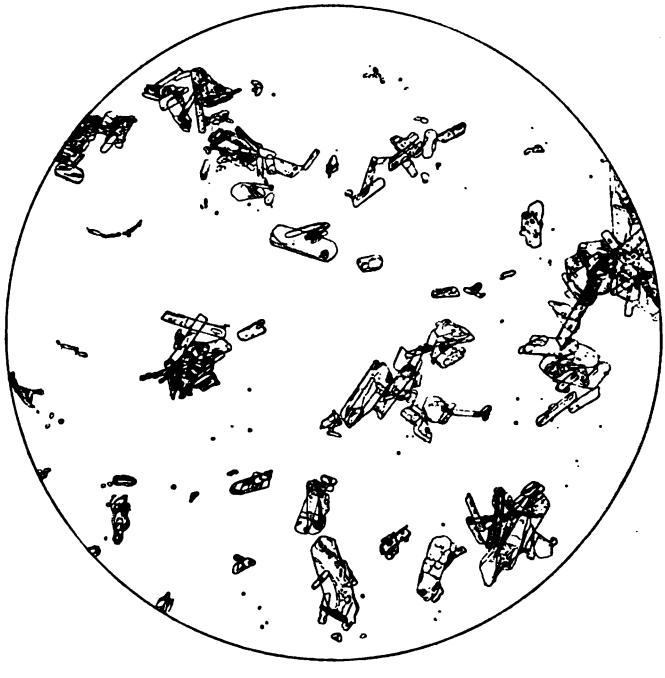
Du produit, obtenu comme je l'ai décrit plus haut (III), on obtient la combinaison sodique pure par solution dans de l'eau. Cette solution est agitée plusieurs fois avec un peu d'éther, jusqu'à ce qu'elle soit claire; alors on précipite la combinaison nitro avec de l'acide chlorhydrique, on la dissout dans de l'éther et l'on précipite sa combinaison sodique par du méthylate de sodium. C'est la même méthode que M. Holleman a suivie pour la purification du phénylnitrométhane et M. Hantzsch pour celle du p. bromophényl-nitrométhane.

D'une manière beaucoup plus simple on parvient à la purification, quand on pulvérise la combinaison brute et qu'on la triture avec un peu d'éther. On filtre et lave encore quelques fois avec un peu d'éther. La combinaison sodique est alors tout à fait blanche et sa solution dans l'eau est

parfaitement claire. Quand on dirige un courant d'acide carbonique à travers cette solution à la température ordinaire, la combinaison nitro se dépose sous forme de sirop. En la dissolvant dans de l'éther, et en chassant celui-ci par un fort courant d'air, elle est obtenue à l'état solide. En dirigeant le courant d'acide carbonique à travers le liquide, refroidi à 0°, le p. chlorophényl-nitrométhane se dépose directement à l'état cristallisé. Il fond de 33° à 34°.

L'acide chlorhydrique concentré précipite de la solution aqueuse du sodium-p.chlorophénylnitrométhane la modification iso. On peut la purifier en la dissolvant à chaud dans du benzène, et en la précipitant avec de l'éther de pétrole. Elle fond à 64°.

Les deux modifications sont incolores. Les cristaux sont très différents, comme il ressort de la reproduction suivante de leur microphotographie:



p-Chloro-phényl-nitrométhane normal. Point de fusion 33° à 34°.

p.Chlorophényl-nitrométhane iso. Point de fusion 64°.

Les propriétés de ces deux isomères sont parfaitement analogues à celles des deux bromophényl-nitrométhanes de M. Hantzsch [1]).

1. Le p.chlorophényl-nitrométhane iso, à l'état solide, conservée sur de la chaux sodée, se transforme lentement dans la modification normale. Le point de fusion baisse à la fois:

Après quelques heures	64° (inaltéré)
„ 1 jour	± 60°
„ 2 jours	± 40° à 45°
„ 3 „	± 30° à 35°
„ 4 „	± 28° à 33°
„ 5 „	± 33° à 34°.

On voit par ce petit tableau que le point de fusion passe

[1]) B. **29**, 2253.

par par un minimum et s'élève alors jusqu'à celui du corps normal. C'est en concordance avec la théorie. Le point de fusion du corps iso est primitivement abaissé par la quantité croissante du corps normal. Quand le corps normal est devenu l'élément principal du mélange, le corps iso, encore présent, abaisse le point de fusion du corps normal; alors il faut que le point de fusion s'élève à mesure que le corps iso disparaît.

Quand on chauffe rapidement le p. chlorophényl-nitrométhane iso en tube capillaire jusqu'au-dessus de 100°, il se solidifie par le refroidissement à 64°; le point de fusion n'a donc pas changé.

Le corps iso est donc plus stable que le dérivé bromé analogue, d'accord avec le caractère plus négatif du chlore que du brome.

Un mélange du corps normal et du corps iso fut pris pour le dosage de l'azote et du chlore.

0.1894 gr. donnèrent 12.6 c. c. Az, b 762 m. m., temp. 25°.
Trouvé: Az 7.8. Calculé 8.02 p. 100

0.1760 gr. donnèrent 0.1440 Ag Cl = 0.0356 Cl.
Trouvé: Cl 20.2. Calculé 20.7 p. 100.

2. M. Hantzsch trouva, en déterminant la dépression du point de congélation de solutions de phénylnitrométhane iso dans un liquide indifférent, que le poids moléculaire est beaucoup plus grand que ne l'indique la formule simple; la formule double lui semblait vraisemblable.

J'ai trouvé, en fixant le poids moléculaire avec le dépressimètre de M. Eykman:

Dissolvant: phénol (Dép. mol. 76).

A. p-chlorophényl-nitrométhane normal.

Poids moléc. calculé 171.5

Dans 9.842 gr. de phénol.

0.120 gr. Dépress. 0°.55.

Poids moléc. 169.

B. p. chlorophényl-nitrométhane iso.

Dans 10.654 grammes de phénol.

0.1480 gr. Dépress. 0°.645.
Poids moléc. 164.
0.2945 „ Dépress. 1°.305.
Poids moléc. 160.

Dissolvant: acide acétique glacial (Dép. mol. 39).

Dans 10.166 gr. d'acide acétique glacial.

0.082 gr. Dépress. 0°.18.
Poids moléc. 174.
0.207 „ Dépress. 0°.47.
Poids moléc. 169.

Comme dissolvant indifférent j'ai aussi employé le diphénylméthane; M. Eykman [1]) l'a employé déjà pour atteindre des buts cryoscopiques. En effet il a le point de fusion très convenable et il n'est pas hygroscopique.

Dans 9.029 gr. de diphénylméthane (Dép. mol. 64)

0.181 gr. Dépress. 0°.61.
Poids moléc. 209.

6.9445 gr. de diphénylméthane.

0.151 gr. Dépress. 0°.67
Poids moléc. 208.

Dans un médium indifférent on trouve donc le poids moléculaire trop grand, quoique le double ne soit pas atteint à beaucoup près. Dans de l'acide acétique glacial et dans du phénol au contraire le poids moléculaire est le simple.

3. Le corps normal se conduit comme un acide pseudo; le corps iso comme un acide. Cela est évident quand on compare leurs propiétés:

---

[1]) O. 4, 501.

p-Cl. $C_6H_4CH_2AzO_2$ normal.	p-Cl. $C_6H_4CHAzOOH$ iso.
a. Se dissout lentement dans une lessive caustique;	*a.* Se dissout aisément dans une solution de carbonate de soude;
b. est neutre en solution aqueuse (la solubilité dans l'eau est très petite);	*b.* est acide au tournesol (la solubilité dans l'eau est très petite);
c. ne donne pas de réaction avec $FeCl_3$;	*c.* donne avec $FeCl_3$ une coloration foncée;
d. Une solution $\frac{N}{50}$ dans des parties égales d'eau et d'alcool méthylique ne conduit l'électricité qu'extrêmement peu; W = 2000 Ohm; temp. 1°.1; a [1]) en m.m. 52; de l'eau + de l'alcool méthylique 41.	*d.* une solution $\frac{N}{50}$ dans des parties égales d'eau et d'alcool méthylique n'est pas stable; comparez ce qui suit.

La solution aqueuse de la combinaison sodique a la réaction neutre. La solution de la combinaison sodique conduit très bien l'électricité.

W = 100 Ohm. temp. 25°.2.
a en m.m. 442.

Le p. chlorophénylnitrométhane est si peu soluble dans l'eau, que je dus employer pour la détermination mentionnée ci-dessus 50 p. 100 d'alcool méthylique. Ce même dissolvant me rendit de bons services dans les déterminations mentionnées ci-dessous.

4. La transformation du corps nitro normal dans une solution de volumes égaux d'eau et d'alcool méthylique, à laquelle on a ajouté une solution de potasse caustique dans la même dissolvant, a lieu assez rapidement. Quand on

---

[1]) *a* est le nombre exprimant des m.m., situé sur le pont-à-corde à côté, concordant avec la résistance connue.

$$a + b = 1000 \text{ m.m.}$$

On peut trouver la résistance de la solution par la proportion:

$$a : b = W : X$$

mêle des quantités égales des solutions $\frac{N}{50}$ mentionnées, auxquelles on a ajouté un peu de phénolphtaléine, la couleur rouge disparaît après environ trois minutes (temp. 17°).

On peut titrer une pareille solution de p. chlorophénylnitrométhane par la lessive de potasse mentionnée, en prenant la phénolphtaléine comme indicateur. Le point final cependant n'est pas assez distinct. A la fin de l'opération la solution devient si diluée à l'égard du corps nitro normal, que sa transformation dans la combinaison sodique n'a lieu que très lentement. Lorsque j'eus ajouté à 10 c.c. de la solution $\frac{N}{50}$ du corps normal 9.3 c.c. de la solution $\frac{N}{50}$ de potasse, la couleur de la phénolphtaléine persista longtemps. Quand elle avait disparu, une goutte de la solution caustique rougit de nouveau la solution; cette coloration ne disparaissait de même qu'après quelque temps.

Quand on veut titrer la solution $\frac{N}{50}$ de la combinaison sodique avec de l'acide chlorhydrique $\frac{N}{50}$, on retrouve continuellement cette difficulté. Chaque goutte de H Cl $\frac{N}{50}$ qu'on ajoute à la solution du sel sodique met en liberté une petite quantité du corps iso, qui ne se transforme que très lentement, la modification normale étant très diluée.

5. La détermination de la conductibilité dans le dissolvant mentionné ci-dessus prouve aussi, que l'une des modifications du p. chlorophénylnitrométhane est un acide, l'autre un acide pseudo. En même temps on peut observer, que la vitesse de transformation dans cette solution demi aqueuse, demi alcoolique, est très grande aussi à des températures basses.

A. $\frac{N}{50}$ sel sodique:

$$W = 100 \text{ Ohm. temp. } 25°. \; a = 450.$$

$\frac{N}{50}$ sel sodique + la quantité équivalente de H Cl, mêlés rapidement [1])

W = 200 Ohm.		temp.	24°.8	a = 546
après 1	minute	„	24°.9	a = 541
„ 2	minutes	„	24°.9	a = 540
„ 3	„	„	25°.0	a = 539

Le p. chlorophényl-nitrométhane iso, formé primairement, conduit évidemment l'électricité, mais se transforme très vite dans la modification normale, non-conductrice.

J'ai répété ces déterminations à température plus basse.

$\frac{N}{50}$ sel sodique:

W = 200 Ohm. temp. 1°.1. a = 431.

$\frac{N}{50}$ sel sodique + la quantité équivalente de H Cl, mêlés rapidement.

		temp.	2°.3	a = 418
après 1	minute	„	„	a = 403
„ 2	minutes	„	„	a = 398
„ 3	„	„	„	a = 396
„ 4	„	„	„	a = 395
„ 5	„	„	„	a = 395
„ 15	„	„	„	a = 395

Aussi dans ce cas la transformation a lieu dans quelques minutes.

B. La transformation du corps normal par l'alcali dans le sel a lieu très vite, aussi à température basse.

Solution $\frac{N}{50}$ du corps nitro normal.

W = 2000 Ohm. temp. 1°.1. a = 52.

---

[1]) Pour pouvoir mêler rapidement des volumes mesurés de liquides, j'ai employé le moyen que M. Landolt recommande (B. 16, 2958).

Solution $\frac{N}{50}$ du corps nitro normal + la quantité équivalente de KOH, mêlées rapidement.

W = 500 Ohm		temp.	2°.3	a = 550
après 1	minute	„	„	a = 545
„ 2	minutes	„	„	a = 541
„ 3	„	„	„	a = 540
„ 4	„	„	„	a = 539
„ 5	„	„	„	a = 538
„ 15	„	„	„	a = 535
„ 25	„	„	„	a = 515

6. La „réaction à ammoniaque," la réaction de l'ammoniaque sèche sur la solution éthérique sèche du p. chlorophényl-nitrométhane, donne dans les deux modifications le sel d'ammonium, un corps cristallisé dans de belles petites plaques, fondant à 118 à 119°, avec décomposition. L'ammoniaque dans ce dissolvant ionise donc le corps nitro.

Comme dans le cas, étudié par M. Hantzsch [1]), il y a ici des indications d'une conduite différente des deux modifications. Tandis que dans la solution du corps iso le sel d'ammonium se dépose directement quand on y introduit l'ammoniaque, la solution du p. chlorophényl-nitromethane normal reste pendant quelques instants limpide et se transforme alors tout-à-coup en une bouillie de cristaux du sel ammoniacal.

Dans le benzène l'ammoniaque peut causer aussi l'ionisation, mais moins facilement; la solution du corps normal dans le benzène donne après quelque temps avec de l'ammoniaque sèche de petits cristaux du sel ammoniacal.

---

[1]) B. 32, 588.

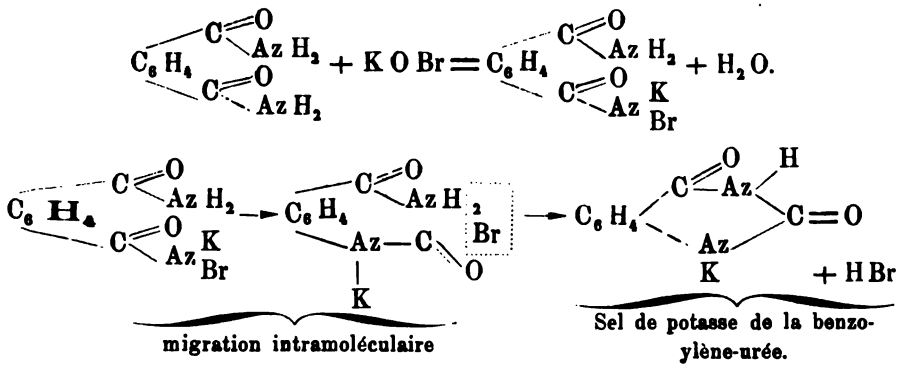
Action de l'hypobromite de potassium sur les amides des acides oxybenzoïques [1]),

PAR *M.* W. VAN DAM.

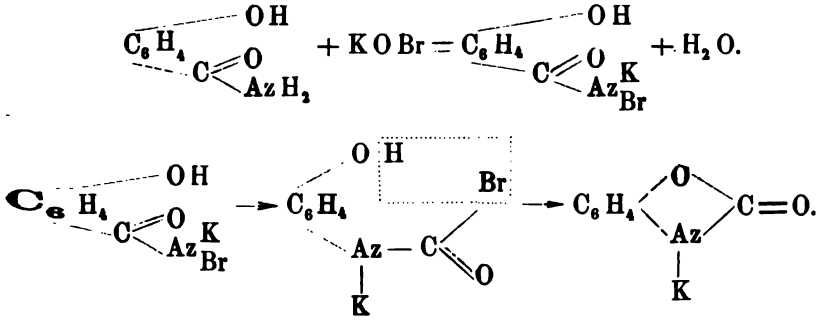
La réaction de HOFMANN pour la préparation des amines, modifiée par M. M. HOOGEWERFF et VAN DORP, a été traitée à différentes reprises dans ce Recueil; c'est sur la demande de M. HOOGEWERFF que j'ai entrepris d'étudier cette réaction, en partant des amides des acides o., m. et p. oxybenzoïques. Le but de ces recherches était, en premier lieu, de déterminer l'influence du groupe —OH sur la réaction. En supposant une réaction normale pour l'amide de l'acide salicylique, on pouvait s'attendre à la formation de l'o.aminophénol; des deux autres amides, de celles des acides m. et p. oxybenzoïque devaient résulter les amidophénols correspondants. En considérant pourtant les résultats, obtenus par les différents auteurs sur ce sujet, et presque tous décrits dans les tomes précédents de ce Recueil, il y avait lieu de présumer que le groupe —OH prendrait part à la réaction. Comme on le sait, il résulte par exemple, en faisant agir 1 mol. du KOBr sur 1 mol. de la phtaldiamide, la benzoylène-urée, les deux groupes $-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown Az\,H_2\end{matrix}$ donnant lieu à la formation d'un nouveau noyau, comme l'indique l'équation suivante:

---

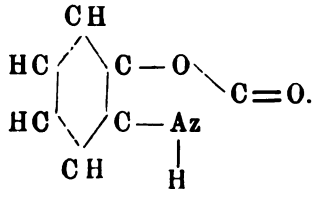
[1]) Thèse pour obtenir le grade de docteur ès Sciences à l'Université de Bâle. 1899.



Pour les amides des acides oxybenzoïques, resp. de leurs éthers, on devait s'attendre à un cours analogue, c. à. d. le groupe —OH peut prendre part à la réaction:



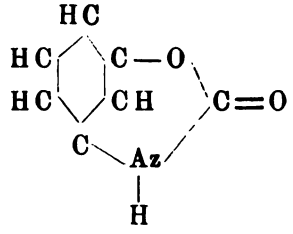
Pour la salicylamide il résulterait le composé:



l'oxybenzoxazol, ou, ce qui revient au même, le carbonyl-aminophénol.

Quant à la formation du nouveau noyau, on pouvait entrevoir à priori, que c'est la salicylamide qui le donnerait

le plus facilement, le noyau qui se forme étant composé de 5 atomes. La possibilité de la formation du composé



par exemple, en traitant la m. oxybenzamide avec l'hypobromite de potasse, n'était pas exclue.

Comme il résulte de mes recherches, de toutes les amides employées, ce n'est qu'avec la salicylamide que la formation d'un noyau a lieu; cette amide est complètement transformée, sous l'influence du KOBr, en carbonylaminophénol bromé.

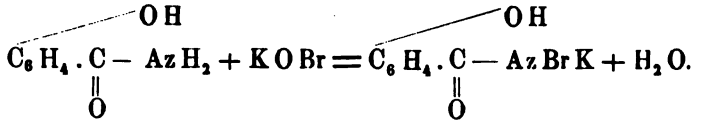
A la fin de cette communication on trouvera les premiers résultats de la détermination de la vitesse de réaction pour la migration intramoléculaire des bromamides.

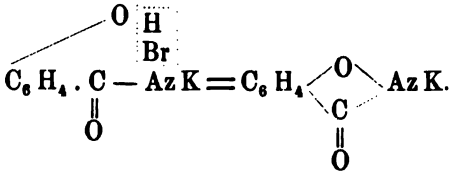
I. *L'action de l'hypobromite de potasse sur la salicylamide.*

En faisant agir une solution d'hypobromite de potasse faiblement alcaline sur la salicylamide, une partie du brome actif entre dans le noyau benzénique; par des recherches provisoires je trouvai que, sur 1 mol. de l'amide, 3 mol. de KOBr sont décomposées. La durée de réaction n'est que de quelques secondes, même à une température de —6 à —12° C. Le produit de la réaction ne montre plus la couleur violette, en y ajoutant une solution de chlorure ferrique; l'amide est donc complètement décomposée.

En considérant la grande vitesse de cette réaction, même à une si basse température, il y avait lieu de présumer la

formation du noyau sans migration intramoléculaire, suivant l'équation:

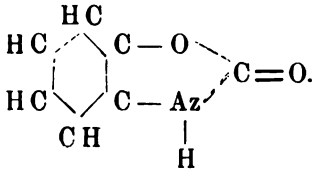




Comme ou le verra par la suite de cette communication, cette présomption n'a pas été confirmée. La migration intramoléculaire supposée par M.M. Hoogewerff et van Dorp a lieu momentanément, même à des températures de 6 à 12 degrés au-dessous de zéro.

C'est de la manière suivante, que j'ai fait agir le KOBr sur la salicylamide:

20 Gr. de l'amide salicylique ont été dissous dans une solution refroidie de 70 Gr. de brome dans 500 c. c. d'une lessive de potasse de 10 p. 100 (c. à. d. 3 mol. KOBr faiblement alcalines) L'amide disparaît de suite en décolorant la solution jaune; dans quelques secondes il se forme un précipité blanc du sel de potasse du dibromocarbonylaminophénol, qui est décrit ci-dessous. Après filtration le liquide fut acidulé par de l'acide acétique dilué; il se forme une masse rose, insoluble dans l'eau froide, étant un mélange de dérivés bromés de l'oxybenzoxazol:



Par des cristallisations fractionnées, j'ai réussi à obtenir à l'état pur deux isomères du dibromocarbonylaminophénol, l'un fondant à 255° C., l'autre au-dessus de 270° C. [1]).

En partant de 20 Gr. de salicylamide, j'ai obtenu 20 à 21 Gr. du premier composé [2]), 1.5 Gr. de l'autre. A l'analyse ils donnèrent les chiffres suivants:

I. Point de fusion 255° C.:

0.2844 Gr. ont donné 0.2996 Gr. CO_2 et 0.033 Gr. H_2O.
0.2795 „ „ „ 0.3546 „ AgBr.
0.3299 „ „ saturé, analysés suivant M. Kjeldahl, 11.1 c. c. $^1/_{10}$ n. H_2SO_4.

Trouvé:		Calculé pour $C_7H_3Br_2AzO_2$:
28.7	C	28.7
1.3	H	1.03
54.—	Br	54.6
4.8	Az	4.8.

II. Point de fusion au-dessus de 270° C.:

0.3084 Gr. ont donné 0.317 Gr. CO_2 et 0.037 Gr. H_2O.
0.142 „ „ „ 0.182 „ AgBr.

Trouvé:		Calculé:
28.1	C	28.7
1.3	H	1.03
54.3	Br	54.6

M. Jacoby [3]) a préparé un dibromocarbonylaminophénol par l'action du brome sur l'oxybenzoxazol; il donne le point de fusion 243° C. pour ce composé. Je l'ai préparé de la même manière; après des recristallisations réitérées, le composé a donné le point de fusion constant de 255° C.,

---

[1]) Après l'achèvement des recherches décrites dans cette communication, je trouvai le mémoire de M. Mc. Coy (Amer. Ch. Journ. 21, p. 111), dans lequel il donne le même résultat, c. à. d. la formation du dibromocarbonylaminophénol par l'action de l'hypobromite de potasse sur la salicylamide. M. Mc. Coy ne mentionne pas la formation d'un isomère d'un point de fusion plus élevé.

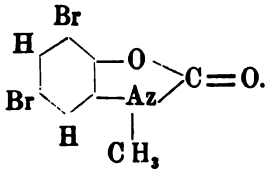
[2]) Y compris la quantité, qui se dépose en acidulant la solution aqueuse du sel de potasse, mentionné ci-dessus.

[3]) Journ. f. pr. Ch. [2] 37, p. 51.

c. à. d. le même que celui, qui a été trouvé pour le produit obtenu de la salicylamide. Je croyais donc que les deux produits étaient identiques; en comparant les dérivés de l'un à ceux de l'autre, il résulte que ce n'est point le cas.

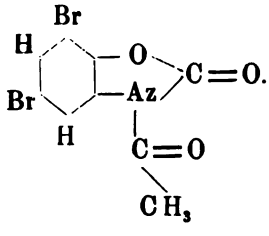
Dibromocarbonylaminophénol obtenu de la salicylamide F. 255° C.

Dérivé méthylé:

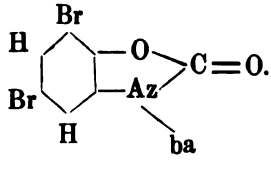


F. 124° C.

Dérivé acétylé:



La solution ammoniacale donne, en l'ajoutant à une solution de $Ba(OH)_2$, le sel de baryte, cristallisant en aiguilles blanches



Dibromocarbonylaminophénol de M. Jacoby. F. 255°.

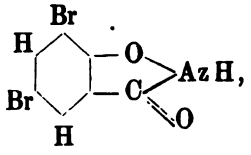
Dérivé méthylé:

F. 166° C.

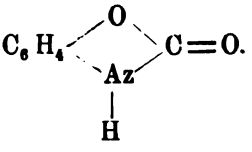
N'a point donné de dérivé acétylé, même en le faisant bouillir 8 heures avec de l'anhydride acétique.

La solution ammoniacale (la même concentration) ne donne pas de sel de baryte.

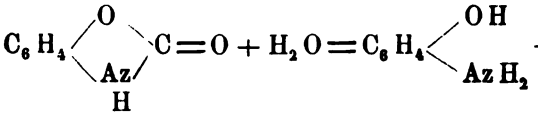
C'est ce résultat, qui a exigé la preuve de la structure de la combinaison (F. 255° C.) préparée par l'action du K O Br sur la salicylamide. Quoique la structure:



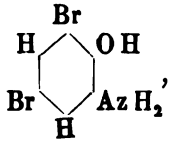
avec la liaison O — Az, qui résulterait au cas, où une migration intramoléculaire n'eût pas lieu à cause de la basse température, ne soit pas probable, étant donnée la grande stabilité du composé, il en fallait la preuve. C'est de deux manières que je suis parvenu à la trouver.

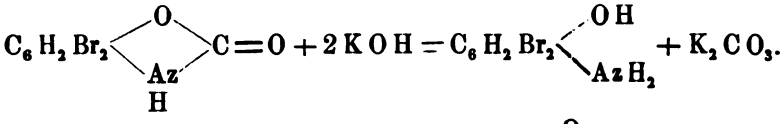
1°. En traitant une solution alcoolique du composé avec une quantité abondante d'amalgame de sodium (3 %) sur le bain-marie, et en ayant soin de maintenir le liquide acide par l'acide sulfurique, les deux atomes de brome sont enlevés du noyau benzénique. Après filtration du sulfate de soude formé, et l'évaporation du liquide, on obtient un résidu blanc qui, ainsi que le point de fusion (137° C.) et l'analyse le montrent, est le carbonylaminophénol de la structure connue: 

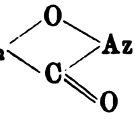
En le chauffant dans un tube scellé avec de l'acide chlorhydrique, l'orthoaminophénol se forme suivant l'équation:

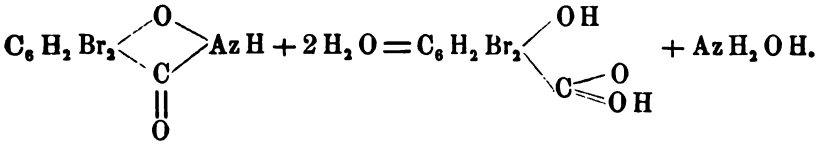


On pourrait s'attendre à une décomposition tout-à-fait analogue pour le dibromocarbonylaminophénol; mes tentatives dans cette direction n'ont donné aucun résultat, le composé étant complètement détruit, de sorte qu'on ne retient qu'une masse noire de charbon.

2°. En fondant le corps avec précaution avec de la potasse caustique, le noyau oxazolique est décomposé, et il en résulte le dibromoorthoaminophénol:  , F. 91° C, suivant l'équation:



En admettant la structure  , on devrait obtenir l'acide dibromosalicylique et l'hydroxylamine, resp. ses produits de décomposition, suivant l'équation:

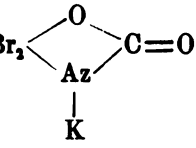


En faisant bouillir le dibromo-oxybenzoxazol de M. Jacoby avec une lessive de potasse (5 à 10 p. 100), j'ai également obtenu un dibromo-aminophénol; celui-ci avait un point de fusion de 140° C. Ce dernier corps n'étant pas encore préparé, je donne les chiffres trouvés à l'analyse:

0,1994 Gr. ont donné 0,2788 Gr. Ag Br.
0,340 Gr. ont saturé 12.5 c.c. $^1/_{10}$ n. H_2SO_4.

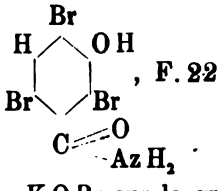
Trouvé.		Calculé pour $C_6H_5OAzBr_2$:
60	Br	60
5.1	Az	5.2

Donc, les résultats obtenus et décrits ci-dessus ne laissent aucun doute sur la structure des corps en question; la migration intramoléculaire se fait dans ce cas à des températures de —6° à —12° C., et même momentanément.

Le dibromo-carbonylaminophénol, préparé de la salicylamide (F. 255° C.), se dissout aisément dans l'acétone et l'alcool chaud, un peu dans l'éther sulfurique; l'eau ne le dissout guère. De tous les dissolvants il cristallise en aiguilles blanches. A cause de son hydrogène combiné à l'azote, il se dissout facilement dans les alcalis; en ajoutant à cette solution une lessive de potasse très concentrée (60 p. 100), le sel potassique $C_6H_2Br_2$  se dépose en aiguilles blanches.

Le sel de baryte se dépose en mêlant une solution ammoniacale avec de l'eau de baryte. L'isomère de M. Jacoby ne montre pas la tendance à la formation de sels.

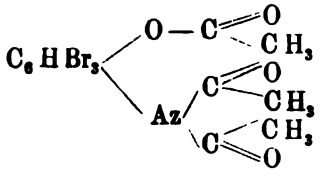
II. *L'action du KOBr sur la m. oxybenzamide.*

En traitant cette amide avec une solution de KOBr, une mol. de l'amide décompose trois mol. de KOBr, sans que le groupe $-AzH_2$ soit attaqué. En acidulant le liquide alcalin, un précipité blanc se dépose: la tribromométa-oxybenzamide symétrique:  , F. 221° C.

Pour déterminer l'action du KOBr sur le groupe $-AzH_2$, il fallait donc faire agir 4 mol. sur 1 mol. de l'amide. En premier lieu j'ai tâché d'obtenir une bromamide, c. à. d. la tribromo-oxybenzbromamide; j'ai réussi à isoler ce produit très instable. En séchant sur l'acide sulfurique, l'exsiccateur se remplit en peu de temps de vapeurs de brome, même dans une glacière. Dans ces circonstances,

je n'ai pu analyser le produit qui, par ses réactions, a été reconnu être la bromamide mentionnée.

En dissolvant l'amide dans une solution de KOBr très alcaline (p. e. 4 mol. de KOH en excès), la réaction prend un cours tout à fait normal, c. à. d. que le tribromométa-aminophénol résulte aisément. Trois à quatre heures après la dissolution, la réaction est finie, quand on maintient le liquide à 17—18° C. En acidulant, une masse blanche se dépose, montrant le point de fusion de 117° C., ce qui est conforme à ce que M. Daccomo [1]) a trouvé pour le tribromo-aminophénol. De ce composé j'ai préparé un dérivé triacétylé:



, F 136° C.

III. *L'action du KOBr sur la p. oxybenzamide.*

Comme nous l'avons vu ci-dessus, le brome du KOBr entre en premier lieu dans le noyau benzénique, évidemment par l'influence du groupe OH; c'est le même cas pour la p. oxybenzamide. Quant à ce dernier composé, en même temps qu'une partie du brome entre dans le noyau, l'autre partie exerce une action tout à fait destructive; le liquide est d'une couleur verte, qui se transforme rapidement en brun-noir, la plus grande partie de l'amide étant détruite. On obtient un meilleur résultat en employant une solution de $Ba(OBr)_2$ au lieu de KOBr, quoique l'action destructive montre encore son action.

En traitant l'amide avec une solution de $Ba(OBr)_2$ forte-

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 18, p. 1168.

ment refroidie (sur 1 mol. de l'amide, $1\frac{1}{2}$ mol. de $Ba(OBr)_2$ et 2 mol. de $Ba(OH)_2$) et en abandonnant le liquide à lui-même pendant la nuit, le dibromo-p. aminophénol, F. 191° C. [1]), se forme avec un rendement de 60 à 70 p. 100 de la théorie.

IV. *L'action du KOBr sur les éthers de l'*o., m. *et* p. *oxybenzamide.*

Les deux amides *o.* et *m.* ont été préparées en partant des deux acides oxybenzoïques; ces acides sont transformés en acides oxyalkylés, en les chauffant avec de la potasse caustique et des iodures d'alkyle. Le rendement est très pauvre. M. Heintz [2]) a trouvé, en préparant l'acide *m.* éthoxylbenzoïque suivant la dite méthode, un rendement de 40 p. 100 de la théorie au maximum. J'ai trouvé que c'est l'eau, contenue dans la potasse, qui est cause de la mauvaise marche de la réaction. En opérant de la manière suivante, j'ai obtenu pour le même acide 76 à 85 p. 100 du chiffre théorique.

15 Gr. de l'acide *m.*oxybenzoïque sont dissous dans la quantité calculée d'une solution alcoolique de potasse caustique; on évapore au bain-marie; la masse pâteuse est ensuite séchée de 110—115° C. pendant 12 heures environ. On obtient le sel bipotassique qui doit être chauffé alors avec la quantité calculée d'iodure d'éthyle (sur 1 mol. du sel, $2\frac{1}{2}$ mol. de C_2H_5I) pendant 10 heures de 160—180° C., puis pendant une demi-heure de 215—220° C. L'éther formé peut être isolé sans difficulté.

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 17, p. 2731. Lellmann.
[2]) Ann. 158, p. 326.

Quant à l'éther de l'acide salicylique, le rendement s'est amélioré de 10 à 15 p. 100 par la manière d'opérer décrite.

Par l'action de KOBr avec KOH en excès sur les éthers (méthyle ou éthyle) des amides des trois acides oxybenzoïques, résultent les éthers des aminophénols correspondants; l'anisoylamide donne la p. anisidine, les deux autres amides les amines correspondantes.

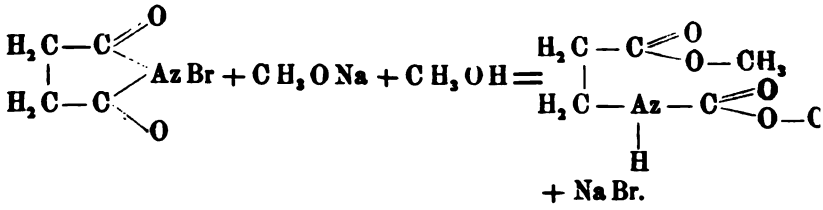
En traitant les amides avec une solution d'hypobromite de potasse faiblement alcaline à de basses températures, sur 1 mol. de l'amide 1 mol. de KOBr se décompose; la couleur jaune disparaît après quelques minutes, tandis que l'amide se dissout. Par l'acide acétique refroidi un précipité blanc se dépose sans aucun dégagement de brome. Après un lavage à l'eau glacée, le composé montre toutes les réactions des bromamides. A l'analyse pourtant, les produits obtenus de la dite manière se sont montrés des mélanges de bromamides et d'amides, bromées au noyau. Dans le cas de l'anisoylamide, j'ai réussi à isoler à l'état pur la monobromo-anisoylamide, F 184° C.

J'ai modifié ma manière d'opérer pour obtenir une bromamide pure; je n'y ai pas réussi. Toujours, même à des températures de —12° C., une partie du brome actif entrait dans le noyau benzénique.

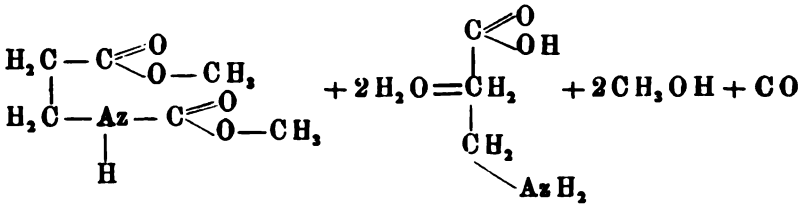
Pour compléter les recherches décrites ci-dessus, j'ai fait agir du brome sur l'anisoylamide (qui peut être préparée en grande quantité sans difficulté), dissoute dans le méthylate de soude, tout comme MM. Lengfeld et Stieglitz [1]) l'ont fait pour la succinimide. Ces auteurs ont trouvé, qu'en traitant 1 mol. de la succinbromimide avec 1 mol. de CH_3ONa, dilué par l'alcool méthylique, la réaction suivante a lieu:

---

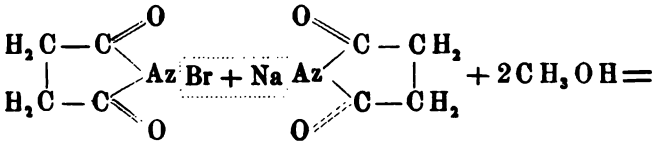
[1]) Amer. Chem. Journ. XV p. 215 et 504, XVI p. 370. Voir aussi ce Rec. XV p. 107.

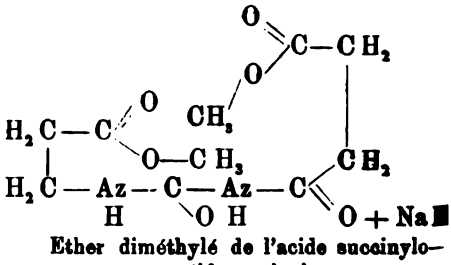


Il se forme donc un uréthane; par la saponification l'acide carbamique substitué prend naissance qui, étant instable, se décompose en amine et l'acide carbonique anhydre, in casu l'acide β. amidopropionique:



Pourtant une tout autre réaction a lieu en opérant en solution concentrée, c. à. d. sans diluer le liquide par de l'alcool méthylique. Il résulte en ce cas une espèce de condensation d'une mol. de la succinbromimide et d'une mol. de la succinimide, ce dernier composé étant régénéré de la bromimide. (L'alcool méthylique est oxydé par une partie de la bromimide, d'où résulte l'aldéhyde). Voici l'équation:



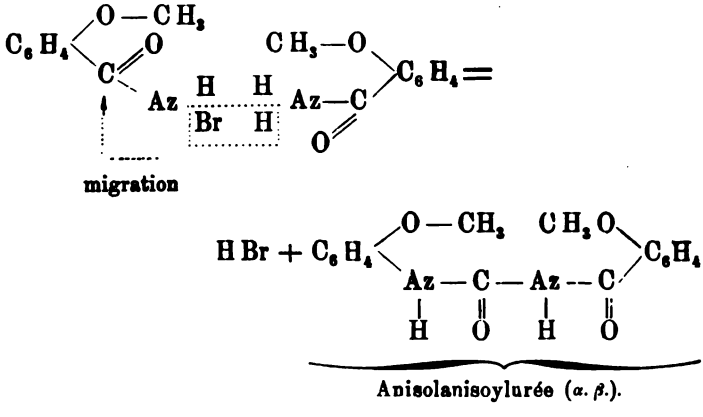


Ether diméthylé de l'acide succinylo-β-uréidopropionique.

Après la migration intramoléculaire, la condensation se fait et il en résulte un dérivé de l'urée.

Je puis supprimer la description des diverses expériences que j'ai faites en employant l'anisoylamide. Je résume les résultats de ces opérations dans les termes suivants.

L'anisoylamide montre une grande tendance à se condenser sous l'influence du brome et du méthylate de soude, condensation tout à fait analogue à celle qui a été mentionnée plus haut pour la succinimide. La dilution du liquide s'est montrée sans influence; voici donc l'équation pour cette réaction:



Le nouveau corps formé, c'est l'anisolanisoylurée; on peut le préparer sans difficulté de la manière suivante.

10 gr. de l'anisoylamide sont dissous dans une solution de 2.5 gr. de Na sur 200 c.c. d'alcool méthylique; on ajoute peu à peu 10 gr. de brome (1 mol.), en ayant soin que le liquide reste froid.

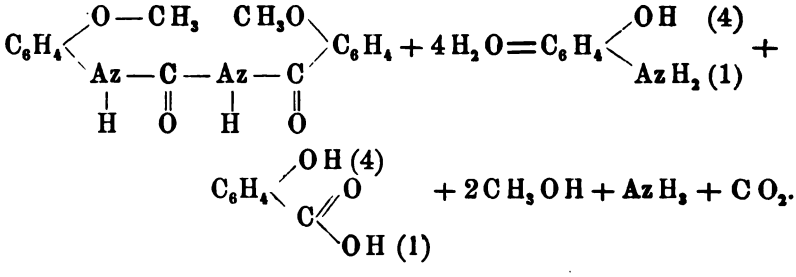
Après quelques minutes, de petits cristaux se déposent, augmentant peu à peu; après chauffage au bain-marie pendant quelque temps, la masse est filtrée, lavée à l'alcool méthylique et séchée à 120° C. Le point de fusion est de 222° C.

A l'analyse je trouvai:

0.1934 gr. ont donné 0.4538 gr. CO_2 et 0.1001 gr. H_2O.
0.2383 gr. ont sature suivant M. KJELDAHL 15.8 c.c. H_2SO_4 $^1/_{10}$ n.

Trouvé:		Calculé pour $C_{16}H_{16}Az_2O_4$
64.—	C	64.—
5.7	H	5.3
9.3	Az	9.28

Pour déterminer la structure du composé, je l'ai décomposé, en le chauffant à 225° C. en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré. On peut s'attendre à la décomposition, indiquée par l'équation suivante:



Les produits de la réaction ont été en effet l'acide p-oxybenzoïque et le p-aminophénol.

L'anisolanisoylurée est insoluble dans tous les dissolvants ordinaires; dans le phénol il se dissout assez bien.

V.

Sur la vitesse de la migration intramoléculaire des bromamides sous l'influence d'un alcali.

M.M. HOOGEWERFF et VAN DORP ont trouvé que la vitesse, avec laquelle les mononitrobenzbromamides sont transformées en amides, est plus petite que pour la benzbromamide. [1])

L'influence du groupe — OH s'est montrée contraire à celle du groupe — AzO_2. La vitesse de formation des aminophénols (o., m. et p.) par le traitement avec le KOBr

[1]) Ce Rec. VIII p. 173.

alcalin des amides correspondantes est beaucoup plus grande que celle des anisidines correspondantes.

J'ai tâché de trouver quelque régularité dans ce domaine, régularité qui pourrait être exprimée en chiffres comparables. Dans ce but j'ai déterminé le temps exigé pour la décomposition totale de quantités équivalentes des diverses bromamides en solution alcaline. Ici se présentait des difficultés à cause de l'entrée des atomes de brome dans le noyau benzénique, comme il a été décrit pour les amides des trois acides oxybenzoïques. Ces atomes de brome, resp. leur place dans le noyau benzénique ne sont point du tout sans influence sur la vitesse de décomposition des bromamides; c'est pour cette raison qu'on ne peut comparer les chiffres trouvés. Je vais donc supprimer les résultats obtenus, qui ont montré, que très probablement c'est le groupe O H qui ait une action accélérante sur la migration intramoléculaire. Je veux pourtant provisoirement mentionner une observation faite sur la vitesse de la migration intramoléculaire des bromamides en général. Cette transformation des bromamides par un excès d'alcali est une réaction de premier ordre; elle satisfait tout à fait à l'équation de M. Wilhelmy:

$$Kt = \log \frac{A}{A - x}.$$

M. Aberson et moi nous avons entrepris d'étudier d'une façon plus approfondie cette observation; nous espérons communiquer nos résultats plus tard. Je vais donner pourtant quelques chiffres que j'ai trouvés pendant mes premières expériences, et qui ne laissent aucun doute sur le fait, qu'on ait affaire à une réaction de premier ordre.

Voici la manière d'opérer. Une quantité de 2 Gr. environ de l'acide est dissoute dans une solution alcaline de K O Br (la quantité calculée de brome pour la formation d'une bromamide). Le liquide est maintenu dans un thermostate de M. Ostwald à une température constante. La concentration de la solution peut être trouvée très exactement par

le titrage de l'iode, mis en liberté, en versant la solution de la bromamide (10 c.c. p. e.) dans un flacon, contenant de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potasse en excès. Par le premier titrage on trouve la concentration primitive (A), puis on peut déterminer la quantité de la bromamide non encore transformée (A — x), en titrant chaque fois, après un laps de temps connu, des quantités mesurées de la solution de la bromamide.

Pour l'anisoylbromamide je trouvai:

Temps (Minutes).	Nombre de c.c. de la solution de la bromamide.	Nombre de c.c. $^1/_{10}$ n. de $Na_2S_2O_3$ employés.	Trouvé pour K (en nombres entiers).
0	10	14.—	
16	10	6.93	311
39.5	10	2.35	317
53	10	1.4	309
68.5	10	0.82	318

Pour la benzbromamide, que j'ai isolée à l'état pur et puis dissoute dans de l'alcali, j'ai obtenu les résultats suivants:

Temps (Minutes).	Nombre de c.c. de la solution de la bromamide.	Nombre de c.c. $^1/_{50}$ n. de $Na_2S_2O_3$ employés.	Trouvé pour K (en nombres entiers).
0	10	36.04 [1])	
10	10	30.73	114
20	10	26.53	110.5
30	10	22.8	110
45	10	18.1	110
55	10	15.6	110
70	10	12.25	111
85	10	9.7	111
100	10	7.58	113
115	10	6.—	114
130	10	4.5	115
177	10	2	117

[1]) La solution employée était $^1/_{50}$ n., afin d'obtenir des résultats plus exacts.

Ces chiffres, qui n'ont qu'une importance relative, la concentration de l'alcali et la température du thermostate n'ayant pas été observées exactement, observation indispensable pour obtenir des chiffres absolus, ne laissent aucun doute sur ce que j'ai dit ci-dessus, savoir que la migration intramoléculaire des bromamides, sous l'influence d'un excès d'alcali, est une réaction de premier ordre. Nous poursuivons les recherches sur ce sujet.

Wageningen, Sept. 1899.

Sur la préparation de quelques thiols aromatiques.

PAR *M.* ED. BOURGEOIS.

Ayant dû en ces dernières années me préparer à maintes reprises de très grandes quantités de divers thiols aromatiques, j'ai eu l'occasion d'essayer comparativement les différentes réactions pouvant actuellement donner naissance à ces corps: j'ai été ainsi amené à fixer avec quelque rigueur la méthode et les conditions réactionnelles les plus favorables à la production de chacun d'eux. Je crois faire chose utile en publiant ces recettes: elles permettront au chimiste désireux de se procurer des thiols purs de les obtenir sans tâtonnement avec une facilité relative et les rendements les plus satisfaisants. Je m'occuperai spécialement dans cette note du thiophénol, des trois thiocrésols, des deux thionaphtols et de la thiorésorcine.

On ne possède aujourd'hui que deux procédés vraiment pratiques pour préparer les thiols aromatiques: la réduction des anhydrides chlorosulfoniques et la saponification par les alcalis des éthers cycliques de l'acide éthylthionthiolcarbonique (acide xanthogénique). La première de ces méthodes devra être préférée, comme étant de loin la plus commode, chaque fois que l'obtention du sulfonate approprié ne sera pas sensiblement plus pénible que celle de l'amine nécessaire à la préparation des éthers xanthogéniques aromati-

ques. Je suis donc sur ce point d'une opinion opposée à celle exprimée par BEILSTEIN dans la dernière édition de son Handbuch [1]).

Des sept thiols en question, cinq seront en conséquence préparés par réduction des anhydrides chlorosulfoniques et deux seulement (l'o- et le m-thiocrésols) en partant des toluidines correspondantes. Je m'occuperai d'abord des premiers.

Première méthode: par réduction des anhydrides chlorosulfoniques [2]).

Par cette voie on passe, comme on sait, de l'hydrocarbure cyclique au mercaptan en trois étapes: formation du sulfonate; formation de l'anhydride chlorosulfonique; réduction de cet anhydride. Je ne dirai rien de la première de ces opérations, mais je crois devoir développer concernant les deux autres quelques observations générales dont il conviendra de tenir compte chaque fois qu'on voudra appliquer la méthode avec plein succès.

Préparation des anhydrides chlorosulfoniques. — Pour préparer ces anhydrides il n'est pas nécessaire de prendre, comme on le fait habituellement, des quantités équimoléculaires de pentachlorure de phosphore et de sulfonate alcalin:

$$R.SO_3Na + PCl_5 = R.SO_2Cl + OPCl_3 + NaCl;$$

on laisse ainsi complètement inutilisé l'oxychlorure de phosphore qui à chaud peut parfaitement réagir à son tour sur les sulfonates, conformément à l'équation:

$$3R.SO_3Na + OPCl_3 = 3R.SO_2Cl + Na_3PO_4;$$

c'est du reste de cette manière que GERHARDT ET CHANCEL [3])

---

[1]) Handbuch der organischen Chemie, 3e éd., T. II, p. 778.

[2]) Cette méthode a été imaginée par VOGT. [LIEBIG'S Ann., 119 p. 142. (1861)].

[3]) Compt. rend., XXXV, p. 696.

ont préparé pour la première fois l'anhydride phényl-chlorosulfonique.

Théoriquement, une seule molécule de pentachlorure de phosphore suffirait pour faire passer à l'état de chloroanhydride quatre molécules de sulfonate alcalin. On ne peut toutefois en pratique réduire dans une aussi forte proportion la quantité du chlorurant sans se placer dans des conditions physiquement fort défavorables à la réaction, le volume de l'oxychlorure formé tout d'abord étant alors relativement trop faible pour lui permettre d'imprègner la totalité de la masse de sulfonate encore intact; mais en prenant des quantités de pentachlorure de 40 à 50 p. 100 inférieures à celles couramment employées aujourd'hui, on arrive à des rendements théoriques ou peu s'en faut. La proportion de chlorurant est suffisante quand le mélange des réactifs forme en quelques minutes à la température de fusion du chlorure sulfonique une masse pâteuse assez fluide.

Il est à remarquer que ces doses réduites donnent avec certains sulfonates de meilleurs résultats que des quantités plus fortes de pentachlorure, une chauffe de plusieurs heures à 130° étant vraisemblablement moins nuisible aux corps organiques mis en réaction que l'énorme émission d'énergie produite presque instantanément par le pentachlorure agissant en grande masse.

Pour éviter tout mécompte, il faut que les deux réactifs soient secs et finement pulvérisés: on a alors le temps de les mélanger intimement dans un ballon avant que la réaction ne s'institue; celle-ci s'établit d'elle-même au bout de quelques minutes: on agite d'une manière continue, en chauffant légèrement si cela devient nécessaire, jusqu'à ce que la masse soit complètement fluidifiée; on évite ainsi la formation très nuisible de grumeaux. On achève la réaction en chauffant le tout pendant trois à quatre heures dans un bain d'huile maintenu à 130° environ, la condensation de l'oxychlorure étant assurée par un réfrigérant à reflux.

Réduction des anhydrides chlorosulfoniques. —

Le groupe SO_2Cl n'est pas réduit d'un seul bond en groupe SH; la réaction se passe suivant toute vraisemblance en plusieurs phases dont une seule est actuellement établie d'une manière indiscutable: le chloroanhydride devient tout d'abord acide sulfoneux:

$$R.SO_2Cl + H_2 = R.SO_2H + HCl;$$

celui-ci subit sans doute à son tour une réduction progressive donnant naissance à une série de termes transitoires n'ayant la plupart qu'une existence éphémère. En fait si on suit de près l'action exercée à froid par un réducteur acide sur un acide sulfoneux, on constate au début la présence, à côté d'acide sulfoneux encore inaltéré et d'un peu de thiol déjà formé, d'une petite quantité d'éther thiosulfonique et d'une proportion relativement considérable de bisulfure; à un stade plus avancé, on ne trouve plus que bisulfure et mercaptan; enfin, à la longue, le bisulfure lui-même est intégralement réduit. Il ne paraît pas impossible que la réduction du groupe SO_2H passe par les étapes éther thiosulfonique, bisulfure, thiol:

$$\left\{\begin{matrix} R.SO_2H \\ R.SO_2H \end{matrix}\right. \rightarrow \begin{matrix} R.SO_2 \\ | \\ R.S \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R.S \\ | \\ R.S \end{matrix} \rightarrow \left.\begin{matrix} R.SH \\ R.SH \end{matrix}\right\}$$

Je ne puis toutefois affirmer qu'il en est bien ainsi, car ces produits intermédiaires dont j'ai constaté la formation peuvent avoir une autre origine que la réduction progressive de l'acide sulfoneux: ils peuvent, en effet, provenir d'actions secondaires observées par Otto dans ses recherches sur les acides sulfoneux:

1°. Les acides sulfoneux en suspension dans l'eau se scindent déjà à froid surtout en présence d'acide chlorhydrique en acides sulfoniques et éthers thiosulfoniques [1]):

$$3R.SO_2H = R.SO_3H + R.SO_2.S.R + H_2O.$$

---

[1]) Otto, Liebig's Ann., 145, p. 317. — Otto et Pauly, Berichte, 10, p. 2181. — Otto, Rössing et Tröger, Journ. f. prakt. Chem. (2) 47 p. 96. — Otto et v. Gruber, Liebig's Ann., 145, p. 12.

2°. Les acides sulfoneux réagissent à chaud sur les thiols pour donner des bisulfures [1]):

$$K.SO_2H + 3R.SH = 2R.S.S.R + H_2O.$$

Je me suis assuré que cette réaction se passe également à froid, mais avec une lenteur telle que je ne puis imaginer que c'est par ce processus que se forme si rapidement la forte proportion de bisulfure, constatée dans la réduction ménagée des acides sulfoneux à une température ne dépassant pas 20°. Mais pour le moment, contentons nous de constater que, quel qu'en soit le mode de genèse, trois produits transitoires se forment d'une manière constante lors de la réduction d'un anhydride chlorosulfonique: acide sulfoneux, éther thiosulfonique et bisulfure. Les deux derniers passent régulièrement et quantitativement à l'état de thiol sans se prêter à des réactions d'autre sens, lorsqu'on fait agir sur eux l'hydrogène naissant en grande masse: le mélange réducteur qui m'a fourni les meilleurs résultats est celui de poussière de zinc et d'acide chlorhydrique, surtout appliqué à chaud.

Le point critique de la réduction réside uniquement dans la formation de l'acide sulfoneux. Celui-ci, en effet, ainsi que je viens de le rappeler, se décompose rapidement à chaud, surtout en présence d'acide chlorhydrique, en éther thiosulfonique et acide sulfonique: cet acide n'étant pas réductible, sa formation représente une perte équivalente en mercaptan. Il faut donc éviter ou tout au moins réduire à son minimum cette décomposition si préjudiciable aux rendements et pour cela prendre pour règle de travailler à froid aussi longtemps qu'il y a de l'acide sulfoneux libre dans le système en réaction. La poudre de zinc et l'acide chlorhydrique s'emploie également avec avantage dans ce cas, car, à des températures inférieures

---

[1]) Schiller et Otto, Berichte, 9, p. 1589. — Otto, Rössing et Tröger, loc. cit.

à 20°, ce mélange fournit encore un dégagement d'hydrogène assez actif pour attaquer les acides sulfoneux et les amener, directement ou non, en un temps relativement court à l'état de bisulfures, plus difficilement réductibles et sur lesquels doit se concentrer le dernier effort de la réduction.

Lorsque l'anhydride chlorosulfonique est aisément attaqué à froid par l'hydrogène naissant, il suffit de le traiter immédiatement par l'acide chlorhydrique et la poussière de zinc en évitant tout échauffement notable: on peut alors traverser sans perte sensible la période critique. Mais quand les chloroanhydrides ne cèdent leur chlore qu'à la faveur d'une excitation thermique, il est prudent de ne pas effectuer cette première phase de la réduction en milieu acide; on transforme dans ce cas les chloroanhydrides non en acides sulfoneux libres, mais en sulfonites, qui eux résistent bien à la chaleur.

Le plus simple est de préparer les sulfonites de zinc qui s'obtiennent aisément, comme l'a montré Otto, en faisant agir la poussière de zinc sur les anhydrides chlorosulfoniques chauffés à une température convenable. Les sulfonites ainsi formés sont ensuite traités à froid par l'acide chlorhydrique et le zinc.

Un mot sur la préparation de ces sulfonites. La poudre de zinc sèche ne réagit sur les chloroanhydrides également secs qu'à une température relativement élevée: la réaction aussitôt amorcée se propage alors avec une telle énergie qu'une notable partie du produit se résinifie ou charbonne; l'action ionisante d'une petite quantité d'eau facilite, au contraire, énormément la réaction qui s'institue aisément sans exiger beaucoup de chaleur. Pour préparer les sulfonites, on fait donc agir sur la poudre de zinc humide le chloroanhydride dissous dans l'éther ou plus simplement mis en suspension dans l'eau; dans ce cas, il faut généralement chauffer la masse à une température voisine du point de fusion de l'anhydride; les chloroanhydrides aromatiques étant assez difficilement hydrolysables, on n'a

pas à craindre de ce chef une perte sensible dûe à l'action de l'eau tiède. Il faut se garder de faire agir les chlorures dissous dans l'alcool, celui-ci réagissant facilement avec eux pour former soit des éthers sulfoniques, soit de l'éther éthylique à côté d'acides chlorhydrique et sulfoniques.

En résumé, pour réduire les anhydrides chlorosulfoniques, on devra ordinairement préparer les sulfonites de zinc correspondants, les traiter ensuite par de l'acide chlorhydrique et de la poussière de zinc d'abord à basse température, à la fin à chaud pour achever la réduction des bisulfures. L'action de l'hydrogène étant trop lente en dessous de certaines limites thermiques, on devra évidemment dans la pratique sacrifier quelque peu les rendements à la vitesse de l'opération.

Phènthiol (thiophénol).

Préparation de l'anhydride phénylchlorosulfonique[1]). — On ajoute en une fois 5.5 parties de pentachlorure de phosphore à 10 parties de phénylsulfonate de sodium desséché à 150° et on agite vivement pour effectuer e mélange intime des réactifs: la masse s'échauffe peu à peu et ne tarde guère à se transformer en une bouillie assez fluide. On la chauffe alors au réfrigérant à reflux pendant trois à quatre heures dans un bain d'huile maintenu à la température de 130°, en ayant soin de la mélanger de temps à autre par agitation. On obtient à la fin une gelée épaisse, translucide, parfaitement homogène, de couleur ambrée; dès qu'elle est refroidie, on la traite par de l'eau glacée; tout se dissout sauf le chlorure sulfoneux qui se rassemble sous forme d'une huile jaunâtre; celle ci, après

---

[1]) Comp. Gerhardt et Chancel, Compt. rend. XXXV, p. 690 (1852). — Gerhardt et Chiozza, Liebig's Ann., 87. p. 299. — Vogt, Id. 119, p. 143. — Otto, Zeitsch. f. Chem., 1866, p. 106.

trois ou quatre lavages à l'eau froide, est séparée et soigneusement desséchée sur du chlorure de calcium fondu. Le produit ainsi obtenu est presque intégralement formé de chloroanhydride (rendement: 97 p. 100 de la quantité calculée); distillé sous pression réduite, il passe entre deux degrés en ne laissant qu'un résidu charbonneux insignifiant. Par une nouvelle rectification on arrive à un corps tout à fait pur bouillant constant à 117°.5 sous une pression de 11 m. m. de mercure; le rendement atteint encore 93 p. 100 de la quantité théoriquement attendue (moyenne de 5 opérations).

L'anhydride phénylchlorosulfonique est, comme on sait, un liquide incolore, à odeur particulière légèrement piquante, se solidifiant aisément vers 10° et fondant à 14°.5 (Krafft et Roos). Il ne distille inaltéré que sous des pressions inférieures à 350 m. m. de mercure. Voici quelques données sur sa température d'ébullition sous diverses pressions:

Pressions en m. m. de mercure:	10.7	11.3	20	25	50	100	400
Temp.:	116°.3	117°.5	131°.4	136°.5	156°.1	177°	226° (avec décomposition manifeste).

Réduction de l'anhydride chlorosulfonique [1]). — Dans un ballon spacieux, on introduit 800 grs. d'acide chlorhydrique de densité 1.18, 300 grs. de glace pilée et 100 grs. d'anhydride chlorosulfonique; on secoue vivement le tout de manière à émulsionner le chlorure qui ne tarde pas à se congeler en flocons très divisés. On ajoute alors par petites portions 175 grs. de bonne poussière de zinc (75 à 80 p. 100 de zinc actif) et par l'agitation et des additions convenables de glace pilée, on maintient la température moyenne du mélange aux environs de 14°. Dans ces conditions la

---

[1]) Comp.: Vogt, Liebigs Ann., 119, p. 143. — Otto, Löwenthal et v. Gruber, Id., 149, p. 118. — Schiller et Otto, Berichte, 9, p. 1587. — Otto, Id. 10, p. 940. — Bourgeois, Mémoires in 8° de l'Acad. roy. de Belgique, LIII.

réduction est tout à fait régulière. Le zinc totalement introduit, on laisse la masse se réchauffer très lentement jusqu'à 20° et on l'abandonne à cette température pendant quatre heures: le chlorure sulfoneux est alors complètement passé à l'état de bisulfure de phényle et de thiophénol. Pour activer maintenant la réduction, on porte lentement le mélange à une douce ébullition que l'on maintient jusqu'à dissolution presque totale du zinc (une heure environ). On soumet alors le liquide à la distillation après l'avoir additionné d'une vingtaine de grammes de poudre de zinc pour assurer la réduction des dernières traces de bisulfure. Le thiophénol passe aisément entraîné par la vapeur d'eau et est séparé par décantation; l'eau surnageante contient un peu de produit dissous ou émulsionné qu'on peut lui enlever par l'éther.

Desséché sur le chlorure calcique, le thiophénol ainsi préparé est tout à fait pur: il distille, en effet, à température constante jusqu'à la dernière goutte. Pratiquement on obtient en moyenne 95 p. 100 de la quantité que devrait fournir la dose de chloroanhydride employé. Un peu de thiol reste avec la dissolution saline dans le ballon générateur: on ne peut l'en retirer qu'au prix de beaucoup de temps et de peine, aussi est-il préférable de se résigner à cette perte. Deux essais conduits en vue d'une extraction aussi complète que possible du thiophénol m'ont fourni des rendements de 98.5 et 98.9 p. 100 de la quantité théoriquement exigée: on peut donc considérer comme quantitative la réduction de l'anhydride phénylchlorosulfonique en thiophénol, lorsqu'on suit soigneusement les prescriptions susindiquées.

Il est à peine nécessaire d'ajouter que pour la préparation du thiophénol pas n'est besoin d'isoler et de purifier au préalable l'anhydride chlorosulfonique; il suffit d'introduire immédiatement dans le mélange d'acide chlorhydrique et de glace le produit brut et froid de l'action du pentachlorure sur le phénylsulfonate pur. On ne gagne pas seulement de

la sorte énormément de temps; on a de plus l'avantage d'éviter les pertes en chloroanhydride qu'entraînent inévitablement les lavages et la rectification. Il en résulte que les rendements en thiophénol rapportés aux quantités de sulfonate mis en œuvre sont plus élevés dans ce cas que si on passe par le chlorure sulfoneux purifié. De 100 parties de sulfonate pur et sec, on peut ainsi pratiquement retirer 56.5 parties de thiol, soit 92.4 p. 100 de la quantité théoriquement possible (moyenne de dix opérations).

Les propriétés du thiophénol sont trop connues pour qu'il soit nécessaire de les rappeler. J'indiquerai seulement quelques températures d'ébullition déterminées sous différentes pressions:

Pressions en m. m. de mercure:	50	100	200	400	760
Temp.:	86°.2	103°.6	123°.6	146°.0	169°.5

Stenhouse lui attribuait sous la pression ordinaire le point d'ébullition de 172°.5, Vogt, 165° et Leuckart, 168°.

Tout à fait pur et rectifié sous pression réduite, ce mercaptan a une odeur particulière nullement alliacée, assez pénétrante, mais pas trop désagréable.

Méthyl 1-*phènthiol* 4 (*p-thiocrésol*).

Préparation du p-crésylsulfonate[1]. — Quand on dissout du toluène dans de l'acide sulfurique, on obtient un mélange d'acides ortho- et para-sulfoniques en proportion qui varie notamment avec la température de la réaction et la concentration de l'acide sulfurique. Suivant Chrustschow, il se forme exclusivement l'isomère para lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique concentré sur le toluène bouillant. J'ai à plusieurs reprises exécuté la préparation en me conformant

---

[1]) Engelhardt et Latschinow, Zeitsch. f. Chem. 1869, p. 617. — Chrustschow, Berichte, 7, p. 1167.

aux prescriptions de Chrustschow sans parvenir jamais au résultat qu'il annonce: j'ai toujours constaté la formation d'acide ortho en quantité faible, il est vrai, mais néanmoins très appréciable (4 à 5 p. 100 de la quantité totale des acides). C'est en vain que j'ai varié les conditions réactionnelles: jamais je ne suis arrivé à obtenir l'acide para à l'exclusion de son isomère ortho.

Pour cette préparation, le mieux est de laisser couler en filet mince dans du toluène bouillant maintenu en agitation continuelle un égal volume d'un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique anglais et d'acide sulfurique fumant de densité 1.875. La proportion d'acide ortho qui se forme dans ces conditions n'est pas sensiblement plus faible qu'en opérant avec l'acide sulfurique ordinaire, mais la dissolution du toluène s'effectue quatre à cinq fois plus rapidement. Les acides sulfoniques sont alors traités de la manière habituelle pour les amener à l'état de sels potassiques qui se prêtent le mieux à une séparation par cristallisation. Il est beaucoup plus avantageux, en effet, de purifier immédiatement le p-sulfonate que de débarasser ultérieurement le p-chloroanhydride de l'isomère ortho qui le souille. Cette purification ne présente pas la moindre difficulté, le sulfonate ortho se laissant aisément concentrer dans les dernières eaux-mères où il forme avec une quantité équivalente de sel para un sel double que l'on ne peut scinder par voie physique.

Préparation de l'anhydride crésyl p-chlorofonique[1]). — 10 parties de p-crésylsulfonate de potassium pur desséché à 150°—160° sont traitées par 6 parties de pentachlorure de phosphore et la bouillie épaisse ainsi obtenue est chauffée pendant 4 heures au réfrigérant à reflux dans un bain d'huile maintenu à 130°. La masse se solidifiant par refroidissement, on la verse encore chaude dans un grand mortier où après l'avoir grossièrement con-

---

[1]) Comp. Märcker, Liebig's Ann., 136. p. 79 (1865). — Otto et v. Gruber, Id., 145, p. 10. — Krafft et Roos, Berichte, 25, p. 2259

cassée, on la broie et la triture avec de la glace pilée, puis avec de l'eau: le chloroanhydride reste indissous à l'état de poudre fine. On le lave à plusieurs reprises par décantation, puis sur le filtre par aspiration jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus que faiblement acides. On le dessèche enfin dans le vide en présence de chaux vive et d'acide sulfurique; le produit ainsi obtenu est blanc et pour ainsi dire pur: il fond vers 66°—67° au lieu de 69°. Le rendement est théorique.

L'anhydride crésyl-p-chlorosulfonique cristallise de l'éther ou du benzène en volumineux cristaux rhombiques; tout à fait pur, il fond à 69° et bout à 136°.1 sous 11 m. m. de mercure, à 151°.6 sous 20 m. m. et à 178°.1 sous 50 m. m.

Réduction de l'anhydride chlorosulfonique[1]. — La poussière de zinc délayée dans l'eau pure ou même acidulée ne réduit pas sensiblement à froid ce chloroanhydride en acide sulfoneux, mais il suffit de chauffer aux environs de 45° pour mettre la réaction en pleine marche: celle-ci se produit alors avec un tel dégagement d'énergie qu'elle s'emporterait infailliblement si on n'avait pas soin de ne faire intervenir le chlorure que par petites quantités à la fois et de refroidir la masse au besoin. Cette obligation d'effectuer à chaud la première phase de la réduction ne nous permet pas, comme nous l'avons dit précédemment, de l'exécuter en milieu acide. D'où, pour arriver à des rendements tout à-fait satisfaisants, nécessité de préparer d'abord le sulfonite de zinc et de n'employer à cette préparation qu'un chlorure préalablement débarassé d'acide libre par des lavages convenables. Voici comment il convient d'opérer: délayer dans 400 c. c. d'eau 100 grs. de poussière de zinc et porter le mélange à la température de

---

[1]) Comp.: Jaworsky, Zeitsch. f. Chem., 1865, p. 222. — Otto, Löwenthal et v. Gruber, Liebig's Ann., 149, p. 118. — Schiller et Otto, Berichte, 9, p. 1588. — Bourgeois, Memoires in 8°. de l'Acad. roy. de Belgique, LIII.

45°; ajouter alors peu à peu 100 grs. de chlorure brut lavé à fond; agiter très-vivement après chaque addition et régler celles-ci de manière à ce que la température ne dépasse pas 50° environ. A la fin, pour assurer la réaction des dernières traces de chlorure, ajouter encore une vingtaine de grammes de poussière de zinc et chauffer dix à quinze minutes à 70° la masse pâteuse bien mélangée. En travaillant de la sorte, on arrive en moyenne à 95 p. 100 de la quantité de sulfonite théoriquement possible.

Pour réduire maintenant l'acide sulfoneux, on refroidit le tout à 20° et on ajoute par petites portions 800 grs. d'acide chlorhydrique de densité 1.18 étendu de 400 grs. d'eau en veillant à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 20°. Quand tout l'acide est introduit, on ajoute de nouveau 40 grs. de poussière de zinc et on laisse réagir à froid pendant une dizaine d'heures. Après ce laps de temps, on peut être assuré que tout l'acide sulfoneux est passé à l'état de mercaptan et de bisulfure. On réduit alors rapidement celui-ci en faisant une nouvelle addition de 40 grs. de poussière de zinc et chauffant le mélange pendant une heure à l'ébullition; après quoi, on entraîne le thiol par un courant de vapeur d'eau: le p-thiophénol tout à fait pur se solidifie dans le condenseur; on l'en extrait par l'éther et on le rectifie après dessiccation sur le chlorure de calcium. On obtient en pratique un rendement de 92 p. 100 de la quantité que doit théoriquement fournir le sulfonate employé (moyenne de six opérations).

Le méthyl 1-phènthiol 4 cristallise de l'éther en grandes lames brillantes fondant à 43°. Il bout d'après Vallin à 194°, à 190°.2—191°.7 d'après Crafts; j'ai trouvé une valeur un peu supérieure à celle indiquée par Vallin: 195° (corr.) sous 760 m. m. de pression. Voici une série de déterminations faites sous différentes pressions:

Pressions en m. m. de mercure:	10.6	50	100	200	400	760
Temp.:	71°.4	106°.0	124°.9	146°.0	169°.4	195°.0

Naphtènthiols 1 *et* 2 (*α- et β-thionaphtols*).

Que l'on veuille obtenir l'un ou l'autre de ces thiols, on opère identiquement de la même manière; toutefois il n'est pas inutile de faire remarquer que la fragilité moléculaire de l'anhydride naphtyl-α-chlorosulfonique étant sensiblement plus grande que celle de son isomère, sa préparation et sa réduction demandent à être conduites avec beaucoup plus de précautions.

Préparation des anhydrides chlorosulfoniques[1]. — Je rappellerai qu' Otto, Rössing et Tröger en faisant réagir des quantités équimoléculaires de naphtylsulfonates et de pentachlorure de phosphore obtinrent à côté des chloroanhydrides des corps insolubles dans l'eau et dans le benzène dont ils n'ont pas poursuivi l'étude; un traitement ultérieur au pentachlorure faisait à leur tour passer ces corps à l'état de chloroanhydrides. Je n'ai jamais eu l'occasion d'observer rien de semblable bien qu'ayant exécuté moi-même ou fait exécuter plus de quarante fois cette opération, en partant de sulfonates de diverses provenances. J'ai même pû réduire dans une sensible proportion la quantité de pentachlorure sans constater de perturbations dans la genèse des anhydrides naphtylchlorosulfoniques.

La séparation des deux chlorures isomères étant extrêmement laborieuse et entraînant des pertes énormes, il faut partir de sulfonates bien exempts de leur isomère. Une séparation rigoureuse des acides α et β naphtylmonosulfoniques s'effectue le mieux, comme on sait, en se basant sur cette circonstance que l'α-sulfonate de plomb est très soluble dans l'alcool, tandis que le sel β y est pour ainsi dire

---

[1]) Comp.: Maikopar, Zeitsch. f. Chem., 1869, p. 711. — Kimberly, Liebig's Ann., 114, p. 129. — Krafft et Schönherr, Berichte, 22, p. 822. — Krafft et Roos, Id., 25, p. 2261. — Erdmann et Süvern, Liebig's Ann., 275, p. 233. — Otto, Rössing et Tröger, Journ. f. prakt. Chem., (2), 47, p. 95.

insoluble [1]). On trouve d'ailleurs maintenant dans le commerce des produits ne laissant rien à désirer sous le rapport de la pureté.

Pour préparer les anhydrides chlorosulfoniques du naphtène, il suffit de mélanger 10 parties de sulfonate de sodium desséché à 180° avec 6 parties de pentachlorure de phosphore pulvérisé: la masse s'échauffe relativement peu et une bonne agitation l'amène aisément à l'état de pâte fluide exempte de grumeaux. On la chauffe ensuite pendant 4 heures à 125° en la remuant souvent et quand elle est devenue bien homogène on la traite identiquement comme je l'ai indiqué en parlant de l'anhydride crésylchlorosulfonique. Les rendements en chlorures bruts bien lavés et desséchés jusqu'à poids constant dans le vide sur de l'acide sulfurique et de la chaux vive atteignent 97 à 98 p. 100 de la quantité exigée par la théorie. Ces corps se présentent alors sous forme de poudres grisâtres fondant environ une douzaine de degrés plus bas qu'à l'état de pureté complète. Ils se dissolvent complètement dans l'éther et le benzène.

La purification de ces chloroanhydrides soit par cristallisation, soit par distillation entraîne toujours des pertes sensibles, surtout avec l'isomère α: une rectification sous très basse pression suivie d'une ou deux cristallisations dans l'éther anhydre me semble la voie la plus rapide et la plus avantageuse pour arriver à des corps purs.

Pour rectifier l'α-$C_{10}H_7 . SO_2Cl$ avec le minimum de perte, il faut partir d'un produit bien lavé et absolument sec, opérer sous une pression inférieure à 11 m. m. de mercure et conduire la distillation assez rapidement tout en évitant de surchauffer le liquide. Sans ces précautions, le chlorure se décompose rapidement et ne tarde pas à se transformer avec un vif dégagement d'acide chlorhydrique en une masse noire poisseuse. En travaillant convenablement on peut retirer du chlorure brut 93 à 94 p. 100 de

---

[1]) Merz, Zeitsch Chem., 1868, p. 394.

produit presque pur, distillant entre 4 degrés et fondant de 56° à 60°. Une couple de cristallisations dans l'éther anhydre fournit enfin sous forme de feuillets blancs du chlorure naphtyl-α-chlorosulfonique tout à fait pur fondant à 68° (à 66°, d'après Otto, Rössing et Tröger; à 67°, d'après Erdmann et Süvern). Il bout à 147°.5 sous 0.9 m. m., à 192°.8 sous 11.2 m. m. et à 209° sous 20 m. m. en commençant à se décomposer.

Le chlorure naphtyl-β-chlorosulfonique est plus stable que son isomère, aussi sa purification est elle plus aisée; par distillation sous une pression de 11 à 12 m. m. on ne perd que 3 à 4 p. 100 du produit brut. Cristallisé de l'éther, il fond à 76°.4 et bout à 147°.7 sous 0.6 m. m., à 194° sous 9.7 m. m. et à 212°.7 sous 20 m. m.

Réduction des chloroanhydrides. — Ainsi que nous l'avons fait pour préparer le p-thiocrésol, nous devons également effectuer la réduction de ces chloroanhydrides en deux étapes distinctes: formation du sulfonite de zinc; réduction de l'acide sulfoneux. Pas n'est besoin pour cette opération de purifier les chloroanhydrides, il suffit d'employer les produits bruts lavés..

On ajoute peu à peu en agitant continuellement 100 grs. de chlorure à la bouillie épaisse obtenue en mélangeant 150 grs. de poussière de zinc à 400 grs. d'eau. Dès le début, on chauffe à 60° pour amorcer la réaction et on veille à ne pas dépasser cette température; à la fin cependant, après une nouvelle addition de 20 grs. de poussière de zinc, on chauffe pendant dix minutes à 70°. Les quantités de sulfonite de zinc ainsi formées atteignent pour l'un comme pour l'autre isomère environ les 96 centièmes de celles qu'indique la théorie [1]).

On refroidit ensuite le mélange de sulfonite et de poussière de zinc vers 18° et on y verse par petites portions

---

[1]) Comp: Gessner. Berichte, 9, p. 1500. — Otto, Rössing et Tröger, Journ. f. prakt. Chem., (2), 47, p. 95.

1000 grs. d'acide chlorhydrique de densité 1.18 étendu de 400 grs. d'eau. On laisse agir pendant une douzaine d'heures en maintenant la température en dessous de 20° et en ajoutant encore par fractions 100 grs. de poussière de zinc. Au bout de ce temps, on peut achever la réduction en chauffant à une douce ébullition pendant une couple d'heures: le liquide de laiteux qu'il était au début doit devenir opalescent.

Il reste maintenant à extraire les thiols. Leur entraînement par un courant de vapeur fournit immédiatement des produits purs, mais c'est une opération longue et ennuyeuse, surtout avec l'isomère β. En travaillant dans les mêmes conditions, j'ai observé que 6000 litres de vapeur d'eau à 105° entrainaient 53 grs. d'α-thionaphtol et seulement 24 grs. de β. Mieux vaut extraire directement les mercaptans par l'éther, ce qui est surtout commode avec le β-thionaphtol.

On refroidit rapidement le produit de la réduction: le β thionaphtol se solidifie en imprègnant la poudre de zinc restée indissoute. On filtre, on lave à l'eau froide, on essore et on dessèche dans le vide sur de l'acide sulfurique la masse solide que l'on épuise enfin par l'éther dans un extracteur. Dès la première rectification sous pression réduite, le β-thionaphtol est pur; dans le ballon reste une masse noirâtre peu considérable formée de bisulfure de di-β-naphtyle et de matières résineuses contenant du soufre et du zinc. Le rendement en thiol rectifié n'a jamais dépassé 85 p. 100 (en moyenne 83 p. 100) de la quantité qu'aurait dû théoriquement donner le sulfonate. Le déficit se produit surtout pendant la réduction de l'acide sulfoneux et est dû vraisemblablement à des causes multiples; d'abord, à une plus facile décomposition de l'acide naphtylsulfoneux en acide sulfonique et éther naphtylique de l'acide naph-

---

[1]) Comp.: Schertel, Liebig's Ann., 132, p. 91. — Maikopar, Zeitsch. f. Chem., 1869. p. 711. = Billeter, Berichte 8, p. 463. — Krafft et Schönherr, Id., 22, p. 822.

tylthiosulfonique; surtout à une réductibilité plus difficile de l'acide sulfoneux et du bisulfure et aussi à certaines réductions profondes qui se révèlent à un moment donné par un dégagement très perceptible d'acide sulfhydrique.

Le β-thionaphtol fond à 81° et bout aux températures que voici:

Pressions en m. m. de mercure:	10.3	20	50	100
Temp.;	146°.3	162°.7	189°	210°.5

Sous la pression normale, il entre en ébullition vers 288° en se décomposant partiellement en sulfure de di-β-naphtyle et acide sulfhydrique. Contrairement au dire de Maikopar (loc. cit.) confirmé par Billeter, on doit considérer le β-thionaphtol comme entraînable par la vapeur d'eau, difficilement, il est vrai, comme je l'ai fait ressortir tout à l'heure, mais cependant d'une manière tout à fait manifeste. Krafft et Schönherr, du reste, l'ont déjà fait observer en 1889 et si je reviens sur ce fait, c'est parce que la dernière édition du Handbuch de Beilstein renseigne encore le β-thionaphtol comme „nicht mit Wasserdämpfen flüchtig."

Pour extraire l'α-thionaphtol, on filtre le produit brut de la réduction par aspiration à la trompe; la plus grande partie du thiol imprégnant la poussière de zinc en excès reste avec celle-ci sur le filtre; on l'en extrait par d'abondants lavages à l'éther. D'autre part, on enlève également par l'éther la petite quantité de thiol qui a passé avec la dissolution aqueuse de chlorure de zinc. Les extraits éthérés réunis sont desséchés et rectifiés. Le procédé a un inconvénient, c'est d'exiger de grandes quantités d'éther, la solution de sel de zinc en retenant dissoute une notable proportion. Le rendement atteint en moyenne 86 p. 100 de la quantité théorique déduite du sulfonate.

L'α-thionaphtol est un liquide incolore, fort réfringent, peu odorant, produisant sur la peau une rubéfaction accompagnée d'un prurit extrêmement désagréable qui peut per-

sister pendant plusieurs jours. Il bout à des températures très voisines de celles de son isomère β:

Pressions en m. m. de mercure:	10.3	20	50	200
Temp:	144°.8	161°	187°.2	208°.5

Il entre en ébullition sous pression normale vers 285°, mais la température ne tarde pas à s'élever, car, de même que le thiol β et plus rapidement, l'α-thionaphtol se scinde en sulfure de di-α-naphtyle et acide sulfhydrique (Leuckart).

Phèndithiol 1.3 (*thiorésorcine*).

La préparation de la thiorésorcine en partant de l'acide disulfonique correspondant s'effectue de la même manière, mais avec un rendement un peu moins satisfaisant. On peut sans difficulté se procurer du benzène-m-disulfonate de potassium pur en suivant les prescriptions de Heinzelmann [1]).

Préparation de l'anhydride dichlorosulfonique [2]). — On mélange intimement 10 parties de disulfonate desséché à 240° et réduit en poudre fine avec 8 parties de pentachlorure de phosphore pulvérisé; la masse devenue fluide est chauffée pendant quatre heures à 130°—140° et traitée ensuite comme il a été dit en parlant du chlorure crésyl-p-sulfoneux. Le produit lavé et desséché dans le vide sur de l'acide sulfurique et de la chaux vive est blanc et aussi bon que pur puisqu'il fond à 59°.5—60° au lieu de 63°. Le rendement est de 97 à 98 p. 100.

L'anhydride phène-dichlorosulfonique 1.3 cristallise de l'éther en prismes volumineux fondant à 63°; il bout aux températures que voici:

Pressions en m. m. de mercure:	1.0	10.5	11.2	20.0
Temp.:	145°	195°.0	196°.0	210°.7

---

[1]) Heinzelmann, Liebig's Ann., 188, p. 159.

[2]) Comp.: Pazschke, Journ. f. prakt. Chem., (2), T. 2, p. 418.

Réduction de l'anhydride dichlorosulfonique[1]). — Au mélange de poussière de zinc (18 parties) et d'eau (20 parties) maintenu à 50°, on ajoute peu à peu 7.5 parties de dichlorure. A la fin, après une nouvelle addition de 2 parties de zinc, on chauffe pendant dix minutes à 65°. On refroidit ensuite à 20° environ la pâte épaisse obtenue et on verse peu à peu dessus 150 parties d'une dissolution de HCl de densité 1.18 étendue de la moitié de son poids d'eau. On ajoute encore par portions 2.5 parties de poudre de zinc et on laisse réagir à 20° pendant au moins douze heures. On porte ensuite à une douce ébullition que l'on maintient une couple d'heures. Par refroidissement la thiorésorcine en se solidifiant forme avec la poudre de zinc en excès un gâteau qui, après lavage et dessiccation, est épuisé par l'éther. Une seule rectification sous pression réduite fournit de la thiorésorcine pure (80 p. 100 de la quantité théorique déduite de la dose de sulfonate).

La thiorésorcine (phèndithiol 1.3) cristallise de l'éther ou plus commodément d'un mélange d'alcool et d'éther en grandes lames brillantes fusibles à 27°.

Pressions en m. m. de mercure:	10.8	20	50	100
Temp.:	116°.4	132°	156°	176°.5

Seconde méthode: par saponification des éthers xanthogéniques.

Ce fut Debus[2]) qui constata le premier, que l'éther éthylxanthogénique se scinde sous l'action d'une dissolution alcoolique de potasse en éthylmercaptan et éthylthiolcar-

---

[1]) Pauly, Berichte, 9. p. 1595. — Pazschke, Journ. f. prakt. Chem., (2), 2, p. 418.

[2]) Liebig's Ann., 75. p. 129 [1850].

bonate de potassium $C_2H_5O.CO.SK$. SALOMON [1]) et d'autres ont montré depuis que cette réaction est commune à tous les éthers dialkylés de l'acide thionthiolcarbonique et qu'elle pouvait éventuellement être appliquée à la préparation des mercaptans aliphatiques. Plus récemment, LEUCKART [2]), ayant reconnu que les éthers xanthogéniques aromatiques s'obtenaient en faisant agir sur le xanthogénate de potassium les chlorures diazoïques appropriés, a pu préparer par cette voie un grand nombre de thiols cycliques.

Le point délicat du procédé est la formation des éthers xanthogéniques: les chlorures diazoïques réagissent sur le xanthogénate pour donner tout d'abord des éthers diazothionthiolcarboniques $C_2H_5O.CS\ S.N:N.R$, corps ordinairement très instables, se décomposant aisément, même avec explosion, en azote et éthers xanthogéniques. LEUCKART recommande d'effectuer la copulation dans le froid et de ne déterminer la décomposition de l'éther diazoïque que par un réchauffement très lent du produit. Ces précautions sont bonnes, en effet, quand on opère sur de petites quantités, ainsi que l'avait fait LEUCKART et que je l'ai vérifié moi-même, mais sont inopérantes dans le travail en grand. Ayant voulu me préparer en une fois quelques centaines de grammes d'orthothiocrésol, il se produisit une formidable explosion, alors qu'à peine une centaine de grammes d'éther diazoïque était formée: à ce moment, le thermomètre plongeant dans le mélange marquait — 7°. Croyant cet accident dû à quelque cause fortuite, j'ai répété par trois fois l'opération en travaillant avec des produits purs et dans différentes conditions de réfrigération, mais jamais je n'ai pû produire plus de 90 à 100 grammes d'éther diazoïque sans que la masse ne fit spontanément explosion. Quoiqu'il en soit de la cause de celle-ci, on voit qu'il est dangereux, sinon impossible, de préparer de cette manière de grandes

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem., (2), 6, p. 446 et 8, p. 115.

[2]) Ibid., (2), 41, p. 179 et brevet allemand n°. 45120 (mars 1887).

quantités d'éthers xanthogéniques. On y arrive aisément, au contraire, en décomposant les combinaisons diazoxanthogéniques à mesure de leur formation: il suffit de faire agir les chlorures diazoïques sur le xanthogénate à une température à laquelle le produit immédiat de leur copulation est rapidement détruit. Mais on pouvait craindre dans ces conditions une perte sensible dûe à l'action directe de l'eau sur les chlorures diazoïques. Après quelques tâtonnements, je suis arrivé à enrayer presque complètement cette réaction et à obtenir en travaillant à chaud des rendements en éthers xanthogéniques supérieurs à ceux obtenus par LEUCKART. On doit pour cela augmenter la proportion de xanthogénate de potassium de 45 à 50 p. 100 et l'employer en solution saturée, de façon à ce que ce réactif conserve jusqu'à la fin de la copulation une masse active suffisante pour maintenir prépondérante la réaction génératrice de l'éther xanthogénique.

J'ai préparé de cette manière l'o- et le m-thiocrésols: l'un et l'autre s'obtiennent d'une manière absolument identique de sorte qu'il nous suffira de formuler une seule recette.

Méthyl 1-phènthiols 2 et 3 (o- et m-thiocrésols) [1].

Le chlorure de diazotoluène se prépare de la manière ordinaire: on introduit d'abord goutte à goutte 5.3 parties de toluidine dans 9.7 parties d'acide chlorhydrique de densité 1.18, additionnées de 10 parties de glace pilée, en agitant constamment afin d'obtenir la précipitation du chlorhydrate en petits cristaux. On laisse ensuite couler dans la bouillie cristalline maintenue en dessous de 2° une solution de 3.6 parties de nitrite sodique dans 6 parties d'eau. Il est bon de ne préparer le chlorure diazoïque que par portions

[1] Comp.: LEUCKART, loc. cit.

successives d'une centaine de grammes à mesure de son utilisation; il doit être conservé à une température inférieure à 0°, sinon il se forme à la longue plus ou moins de crésol.

Préparation de l'éther xanthogénique. — On laisse couler goutte à goutte la dissolution glacée de chlorure diazoïque ainsi préparée dans une dissolution limpide de 12 parties de xanthogénate de potassium dans 15 parties d'eau maintenue à 40° sur un bain d'eau et agitée doucement; chaque goutte arrivant au contact du xanthogénate produit un bruissement assez vif: il se forme instantanément un précipité jaune d'éther diazoïque qui se scinde de suite en azote et éther xanthogénique. On règle la chauffe et l'écoulement du chlorure de manière à ne pas dépasser 45° et à éviter un dégagement d'azote trop rapide. L'éther crésylxanthogénique se rassemble sous forme d'une huile rouge grenat plus dense que l'eau.

Pour le purifier, on l'extrait par l'éther et on lave à plusieurs reprises la dissolution éthérée avec une lessive de soude à 10 p. 100 pour enlever éventuellement un peu de crésol, puis à l'eau pure jusqu'à neutralité. Après dessiccation sur le chlorure calcique, on évapore l'éther d'abord sur le bain d'eau, puis au vide vers 50°; on ne peut pousser plus loin la purification du corps. Le rendement en produit brut lavé et desséché au vide jusqu'à poids constant est en moyenne de 98 p. 100 de la quantité qu'aurait dû théoriquement fournir la toluidine.

Saponification de l'éther xanthogénique. — 10 parties d'éther xanthogénique brut sont mélangées avec 30 parties d'alcool et additionnées peu à peu de 10 parties de potasse caustique solide: le liquide s'échauffe jusqu'à entrer en ébullition; on maintient celle-ci pendant 8 heures, puis on reprend par l'eau la masse refroidie; on extrait à plusieurs reprises par l'éther la dissolution aqueuse trouble et colorée ainsi obtenue pour la débarasser d'un peu de sulfure de crésyle, de produits résineux ainsi que, éventuellement, de traces d'éther xanthogénique non saponifié.

Le liquide aqueux, maintenant limpide, est refroidi et traité peu à peu jusqu'à réaction fortement acide par de l'acide sulfurique étendu de quatre fois son volume d'eau: il se produit d'abord un abondant dégagement d'oxysulfure de carbone, puis le thiol est mis en liberté de sa combinaison potassique:

$$C_2H_5.O.CO.SK + C_6H_4(CH_3).SK + 2H_2SO_4 = COS + C_2H_5.OH + C_6H_4(CH_3)SH + 2KHSO_4.$$

Pour le purifier, on l'entraîne par un courant de vapeur d'eau, en ayant soin d'ajouter préalablement au produit de la réaction 0.3 à 0.4 partie de poussière de zinc destinées à empêcher l'oxydation du thiol.

Les thiocrésols ainsi préparés sont très purs et dès la première rectification passent entre 2 ou 3 degrés. Les rendements atteignent en moyenne 81 p. 100 de la quantité théorique correspondant à la toluidine employée. (58 p. 100 en ortho thiocrésol, d'après Leuckart).

Le méthyl 1-phènthiol 2 fond à 15° et bout:

Pressions en m. m. de mercure:	50	100	200	400	760
Temp.:	106°	124°.7	145°.6	169°.0	194°.3

Le point d'ébullition que j'ai trouvé sous pression normale se rapproche de celui indiqué par Vallin (193°), mais diffère sensiblement de celui autrefois déterminé par Hübner et Post et confirmé depuis par Leuckart: 187°—188°. Mes déterminations ont été faites avec un échantillon d'o-thiocrésol de la pureté duquel je suis tout à fait sûr.

Le méthyl 1-phènthiol 3 est liquide à la température ordinaire et ne se solidifie pas encore dans un mélange de glace et de sel. On ne paraît pas l'avoir obtenu jusqu'à présent à l'état de pureté, s'il faut en juger par le point d'ébullition très incertain de 195° à 205° que lui assignent Vallin et Leuckart. En partant d'une m-toluidine pure et par un excès de précaution que l'expérience m'a par après

démontré superflu, en purifiant le thiol par précipitation à l'état de sel de plomb et lavage de celui-ci à l'eau, à l'alcool et à l'éther, j'ai préparé du m-thiocrésol bouillant constant aux températures suivantes:

Pressions en m. m. de mercure:	50	100	200	400	760
Temp,:	107°.5	126°.0	146°.6	170°.0	195°.4

Son poids spécifiqne est 1.06251 à $^{0°}/_{4°}$, 1.05192 à $^{11°.7}/_{4°}$ et 1.03961 à $^{25°.5}/_{4°}$.

Liège. *Institut de chimie générale.*

Sur la constitution des salipyrines métalliques (antipyrine-salicylates métalliques),

PAR *M.* ED. BOURGEOIS.

Dans leurs recherches sur les produits d'addition que forment les phénols et les acides phénoliques avec l'antipyrine PATEIN et DUFAU [1]) avaient constaté que les acides oxybenzoïques ne fixent qu'une seule molécule de cette base et qu'ils perdent totalement cette aptitude lorsque l'hydroxyle phénolique est éthérifié, comme par exemple, dans l'acide anisique. Ils en avaient conclu que l'union se faisait non par le carboxyle, mais par le groupe phénolique. Ce fait intéressant a trouvé confirmation dans les travaux récents de M. SCHUYTEN qui ont montré que l'antipyrine ne se combine ni à l'acide benzoïque, ni aux benzoates [2]), alors qu'elle s'additionne à un grand nombre de salicylates métalliques [3]). On peut considérer aujourd'hui comme établi, au moins en ce qui concerne les salicylates doubles de métal et d'antipyrine, que la fixation du noyau isopyrazolon se fait par l'hydroxyle phénolique.

Dans une note parue il y a quelques mois [4]), M. SCHUYTEN rapporte les différentes salipyrines métalliques qu'il a pré-

---

[1]) Bull. Soc. chim. de Paris, 3e série, T. XV, p. 847.

[2]) Bull. Acad. roy. de Belgique, 3e série, T. XXXVII, p. 126.

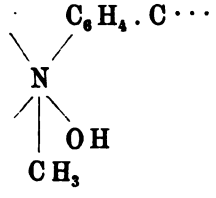
[3]) Ibid., 3e série, T. XXXIV, p. 933; XXXV, p. 836; XXXVI, p. 172.

[4]) Ibid., 3e série, T. XXXVII, p. 135.

parées à trois types de structure dont il donne les formules développées. Celles-ci me paraissent soulever des objections fondamentales que je me permettrai de présenter brièvement.

I. Les relations de l'antipyrine aux phénols étant des relations de base à acide, l'union se fera par un des atomes d'azote, qui de trivalent deviendra pentavalent; des deux atomes d'azote de l'antipyrine le méthylé étant le plus basique, le seul même qu'on puisse actuellement considérer comme salifiable, il n'est pas douteux que c'est sur lui que se fera la fixation.

Pour figurer graphiquement cet enchaînement, M. Sch. fait émigrer l'hydroxyle phénolique tout entier sur l'azote méthylé et réunit directement celui-ci au noyau benzénique:

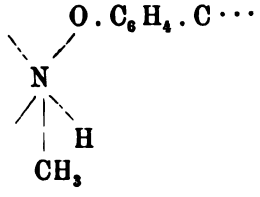


On est quelque peu surpris de cette dérogation nullement motivée à la règle unanimement suivie pour représenter ces sortes d'addition: on admet, en effet, qu'une des molécules se clive suivant sa moindre résistance, c'est à dire en ses ions, lesquels se fixent sur les valences libres qui leur sont offertes par l'autre molécule. L'acide nitrique, par exemple, s'ionisant en H et NO_3, on écrira le nitrate ammonique $H_3N < {H \atop O.NO_2}$ et non $H_3N < {OH \atop NO_2}$, ou de toute autre manière imaginable. Et cette façon de procéder n'est pas une convention arbitrairement établie: elle est rationnellement déduite des données que nous fournit l'expérience sur l'inégale solidité des liens unissant entre eux les atomes et les groupes dans les édifices moléculaires.

Dans le cas spécial qui nous occupe, on ne peut concevoir pourquoi la soudure de l'hydroxyle au noyau benzé-

nique, dont tous les faits connus nous affirment la solidité, serait rompue avec tant d'aisance par l'antipyrine; on ne comprend pas mieux comment l'union si robuste de l'azote au carbone que lui substitue M. Sch. deviendrait dans les salipyrines d'une telle fragilité qu'elle se briserait déjà à froid sous l'action d'une lessive de soude.

Ces difficultés disparaissent si nous employons simplement la notation communément admise: il nous suffit de faire passer l'hydrogène si mobile, si facilement ionisé, du groupe phénolique sur l'azote méthylé et d'unir celui-ci au benzène par l'intermédiaire de l'oxygène



pour figurer le mode d'enchaînement rendant actuellement le mieux compte des faits; c'est celui adopté par Patein et Dufau [1]) pour les phénol-antipyrines et les composés similaires.

II. Certains salicylates doubles ne contiennent qu'une seule molécule d'antipyrine pour deux radicaux salicyles; tels sont ceux de cuivre, de plomb et aussi de fer: p. e. $Cu(CO_2 . C_6H_4 . OH)_2 . C_{11}H_{12}N_2O$. M. Sch. admet dans ce cas l'union de l'un des noyaux benzéniques à l'azote méthylé et de l'autre à l'azote phénylé de l'isopyrazolon.

M. Sch. reconnaît cependant lui-même et en termes formels [2]) combien est improbable une telle union de cet azote phénylé dont le caractère basique, comme chacun sait, est extrêmement faible, si pas nul. Si malgré cela, il y a

---

[1]) Compt. rend., T. 121, p. 532; Bull. Soc. chim. Paris, 3e série T. XV, p. 850.

[2]) „Or, il paraît certain que ces N, vu leur nature, ne peuvent pas se prêter à semblable opération." Sch. loc. cit.

recours, c'est uniquement pour expliquer par un artifice de construction ce fait assez déconcertant du salicylate de cuivre ou de plomb ne fixant qu'une seule molécule d'antipyrine, alors que celui de magnésium, dont l'acidité rémanente est moins prononcée puisqu'il dérive d'un métal plus électropositif, parvient à en additionner deux: „en ne fixant pas les OH en question sur les N phényliques, il eut paru bizarre que ces groupes ne liassent pas d'antipyrine à leur tour" (Sch. loc. cit.).

C'est précisément la raison alléguée par M. Sch. pour motiver cette liaison qui me la fait rejeter: dans le cas présent, son improbabilité ressort, à mon avis, des faits mêmes qu'invoque M. Sch. Si, en effet, la molécule de salicylate de cuivre ou de plomb, après avoir fixé une molécule d'antipyrine, possédait encore une acidité assez prononcée pour communiquer au second hydroxyle phénolique l'aptitude à s'unir au groupe presque neutre $>N.C_6H_5$ de l'isopyrazolon, a fortiori cet hydroxyle, ce me semble, pourrait attirer à lui une seconde molécule d'antipyrine, dont l'azote méthylé a un caractère basique plus marqué. Comme, d'après les expériences de M. Sch., cela n'est pas le cas, on est en droit de supposer que la fixation d'une seule molécule d'antipyrine place ces salicylates dans un état dynamique tel que la tendance combinative du second groupe phénolique est suffisamment amoindrie ou annihilée pour lui enlever l'aptitude à former des produits d'addition.

Pourquoi des salicylates de même constitution possèdent-ils, contre toute attente, cette inégale capacité d'addition à l'égard de l'antipyrine? pourquoi tous les hydroxyles ne se saturent-ils pas comme certains d'entre eux? ce sont là des faits que l'observation constate, mais dont la raison nous échappe: l'obscure puissance de l'électivité ne domine-t-elle pas encore en dernière analyse toute la mécanique chimique?

Il me parait dangereux de vouloir interpréter ces faits d'ordre dynamique par des tracés de liaisons atomiques plus ou moins ingénieuses, parce qu'on tombe aisément alors

dans l'arbitraire le plus fantaisiste. Dans le cas présent, mieux vaut, à mon avis, laisser un hydroxyle non saturé que d'avoir recours sans raison péremptoire à des unions, dont tous les faits actuellement connus établissent l'invraisemblance.

III. Quoiqu'il en soit d'une union par l'azote phénylé de l'isopyrazolon, on ne peut certainement lui attribuer le rôle important que lui assigne M. Sch. dans le schéma structural de l'antipyrine-salicylate de ferricum

$$Fe_2(CO_2 . C_6H_4 . OH)_6 . 3\,C_{11}H_{12}N_2O.$$

M. Sch. faisant le ferricum trivalent, ne peut en conséquence établir aucune connexion entre les deux atomes de cet élément qui se trouvent dans la molécule; pour réunir les deux tronçons

$$(C_{11}H_{12}N_2O) . (HO . C_6H_4 . CO_2)_3 Fe$$

il se sert de la troisième molécule d'antipyrine: il accroche l'un de ces tronçons à l'azote méthylé, l'autre à l'azote phénylé. Je doute qu'un complexe moléculaire reposant sur une union aussi fragile que serait cette dernière — en l'admettant possible pour un instant — ait la moindre stabilité et se laisse manier comme la salipyrine ferrique de M. Sch.

IV. Il est évident que M. Sch. n'a eu recours à un enchaînement de ce genre qu'en présence de l'impossibilité de construire autrement son édifice moléculaire, du moment où il considérait le ferricum comme trivalent.

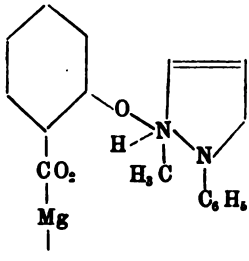
Mais avons nous des raisons suffisantes pour conclure à la trivalence du fer? Il me paraît, au contraire, généralement admis et conforme aux faits observés que le ferricum fonctionne ordinairement comme tétravalent, ses atomes entrant dans les molécules par groupes de deux étroitement unis formant un complexe hexavalent.

Appliquons ces données d'usage courant au cas particulier qui nous occupe et la formule de la salipyrine ferrique

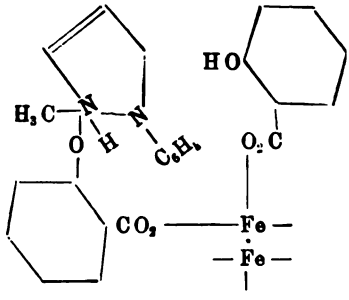
devient, sans qu'il soit besoin d'hypothèse nouvelle vraisemblable, d'un tracé aussi simple que celui du chlo ferrique, $Cl_3 Fe — Fe Cl_3$.

Je crois donc qu'il convient de substituer aux form proposées par M. Sch. celles partiellement développées qui ont l'avantage, tout en donnant des faits une inter tation plus rationnelle, d'être mieux en harmonie avec données actuelles sur l'enchaînement des atomes :

I.



II.



Liège. *Institut de chimie généra*

Contribution à l'étude de la réaction de Fittig,

PAR *M.* MICHEL PELLEGRIN, Dr Sc.

(*Note préliminaire*).

L'action du sodium sur les dérivés halogénés des hydrocarbures ne se borne pas à un simple enlèvement du halogène suivi de la soudure des résidus carbonés par les valences mises ainsi en jeu; elle détermine aussi par des processus réactionnels encore mal définis des condensations plus compliquées entraînant la formation souvent prépondérante de carbures, dont le nombre et la complexité rendent la séparation et la connaissance extrêmement difficiles. JANNASCH et WEILER [1]) ont déjà fait quelques recherches dans cette direction; je m'y suis trouvé également amené en voulant réaliser la synthèse des dibenzylbenzènes par la réaction de FITTIG: l'action du sodium sur des mélanges soit de dibromoxylylène et de bromobenzène, soit de chlorure de benzyle et de dibromobenzène m'a fourni, en effet, de multiples produits hydrocarbonés dont j'ai cru intéressant de poursuivre l'étude aussi loin que possible. Bien que celle-ci ne soit guère achevée, l'apparition récente d'une nouvelle communication de M. WEILER [2]) sur la réaction de FITTIG

---

[1]) JANNASCH et WEILER, Berliner Berichte, 27. p. 2521. — WEILER Id., 29, p. 111 et 115.

[2]) Berliner Berichte, 32, p. 1056 (24 avril 1899).

m'engage à publier dès maintenant quelques résultats de ce travail afin, à tout hasard, de m'en assurer la propriété.

Action du sodium sur un mélange de dibromure de m-xylylène et de bromobenzène.

Le bromo $1^1 3^1$ xylène, $(BrCH_2)_2C_6H_4$, employé a été préparé en faisant arriver le brome en vapeurs (2 mol.) à la surface de m-xylène (1 mol.) maintenu à l'ébullition. Le produit bromé exerçant sur les muqueuses une action extrêmement irritante, sa purification est une opération assez désagréable; on l'opère le plus commodément en distillant directement sous une pression d'une vingtaine de millimètres de mercure la masse cristalline noirâtre fournie par la bromation: on recueille d'abord un peu d'hydrocarbure inattaqué et de bromo $1^1 3$ xylène $CH_3 . C_6H_4 . CH_2Br$, puis de 135° à 140° la plus grande partie du bibromure qu'il suffit de faire cristalliser une fois de la ligroïne pour l'obtenir tout à fait pur sous forme de longues aiguilles prismatiques blanches fondant à 77°,1.

A un mélange de 53 grammes de ce bibromure et de 63 grammes de bromobenzène dissous dans l'éther anhydre, j'ai ajouté en plusieurs fois un assez grand excès de fil de sodium (environ 80 grammes); j'ai laissé la réaction se poursuivre lentement pendant vingt quatre heures en maintenant le ballon dans un courant d'eau froide, puis, pour épuiser l'action du sodium, j'ai chauffé le tout à une douce ébullition pendant quatre heures.

Les composés sodiques éliminés par filtration et l'éther par distillation, j'ai obtenu un résidu visqueux brun verdâtre que j'ai soumis à des séries de fractionnements méthodiques sous pression réduite, je suis ainsi arrivé à isoler complètement des portions passant:

a) de 140° à 145° sous 25 mm. . . . 13.7 grammes
b) de 168° à 172° „ 15 mm. . . . 5.2 „
c) de 258° à 263° „ 15 mm. . . . 1,7 „
d) De 270° à 350° sous 15 mm., j'ai recueilli environ 19 grammes d'un liquide jaune très visqueux qui ne se solidifie pas dans un mélange de glace et de sel et dont je n'ai pas jusqu'à présent poursuivi le fractionnement. Dans le ballon, il restait 5.5 grammes d'une masse noire résineuse, durcissant fortement par le refroidissement.

Fraction a: diphényle. — Le produit passant de 140° à 145° sous 25 m. m. de pression, se solidifie immédiatement dans le ballon récepteur: par cristallisation dans l'éther, on sépare d'abord une petite quantité de dibromure de xylylène échappé à la réaction; le reste est formé de diphényle, cristallisant en grandes lamelles brillantes fondant à 70°.5 et bouillant à 253° sous la pression ordinaire.

Fraction b: m-dixylylène(?). — La deuxième fraction (de 168° à 172° sous 15 m. m.) se prend également de suite en une masse solide peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa dissolution dans celui-ci dépose de magnifiques prismes hexagonaux qui, purifiés complètement par une couple de cristallisations, fondent à 131°.5.

Analyse:

I. 0.1122 gr. de substance ont donné 0.3788 gr. CO_2 et 0.0805 gr. H_2O;
II. 0.1620 „ „ „ „ „ 0.5475 „ CO_2 „ 0.1172 „ H_2O;
III. 0.2070 „ „ „ „ „ 0.7005 „ CO_2 „ 0.1465 „ H_2O;

	I.	II.	III.	Moyenne.
Carbone	92.06	92.16	92.27	92.17
Hydrogène	7.88	8.04	7.82	7.94

Ce qui correspond d'une manière très satisfaisante au rapport atomique C H et partant à la formule moléculaire $(CH)_n$.

La détermination tryoscopique de la grandeur moléculaire dans le benzène m' a donné comme valeur de M, 205,2 et 205,7.

I. 0.093 gr. de substance dans 18.50 gr. de benzène; abaissement du point de congélation: 0°.12.
II. 0.1040 gr. de substance dans 19.05 gr. de benzène; abaissement du point de congélation; 0°.13.

Si dans l'expression $(CH)_n$, nous faisons $n = 16$, nous avons 208, nombre très voisin de 205.7, valeur trouvée expérimentalement pour le nouvel hydrocarbure, auquel j'assigne en conséquence la formule brute $C_{16}H_{16}$.

	Trouvé valeur moyenne	Calculé pour $C_{16}H_{16}$
$C_{16} = 192$	92·17	92.30
$H_{16} = 16$	7·94	7.70
208		

Quelle est la constitution moléculaire de ce corps? N'ayant eu à ma disposition que 4 grammes de produit pur, il ne m'a pas été possible jusqu'à présent de l'établir expérimentalement. Mais je crois pouvoir la déduire avec une certaine vraisemblance des considérations suivantes.

Si le sodium enlève simplement les atomes de brome des bromures de phényle et de xylylène, les hydrocarbures qui prendront naissance résulteront des différentes manières dont les radicaux

$$C_6H_5^* \text{ et } C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2^* \\ CH_2^* \end{matrix}$$

satureront entre elles leurs atomicités devenues libres. Quatre modes d'enchainement sont régulièrement possible:

1°. phényle + phényle = diphényle, dont la formation a été effectivement constatée;

2°. deux phényles + un xylylène = dibenzylbenzène: $(C_{10}H_9)_2 = 258$ (poids moléculaire);

3°. un xylylène se saturant intramoléculairement = éthènbenzène: $(CH)_8 = 104$;

4°. xylylène + xylylène = dixylylène: $(CH)_{16} = 208$, dont la formule et le mode de genèse peuvent parfaitement s'appliquer à l'hydrocarbure obtenu.

Aussi j'estime qu'il est fort probable que c'est à un dixylylène que nous avons à faire ici; c'est en tout cas l'interprétation la plus simple de la formation d'un hydrocarbure $C_{16}H_{16}$ dans le système considéré.

Toutefois, il serait prématuré de conclure actuellement sans restriction à un dixylylène, par suite de la possibilité

d'un autre processus de condensation conduisant à un diméthyldihydroanthracène

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_6<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

en suite des réactions:

$$\text{I.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}+\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}+4Na=$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}+2HBr+4Na;$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4.(CH_2)_2.C_6H_2<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}+\left.\begin{matrix}BrH\\BrH\end{matrix}\right\}+4Na=$$

$$4NaBr+C_6H_4.(CH_2)_2.C_6H_2.(CH_3)_2.$$

Dans cette conjoncture, le sodium fonctionnerait tout d'abord comme un agent de condensation à la manière encore inexpliquée de la poudre de zinc ou d'aluminium, dans la formation, par exemple, de diphénylméthane et de dibenzylbenzène en partant de benzène et de chlorure de benzyle. Secondairement, il agirait comme réducteur à la faveur de l'acide bromhydrique produit dans la première phase.

C'est par un processus réactionnel identique qu'on peut interpréter la formation observée par Weiler du tétraméthyldibenzyle aux dépens du bromomésitylène [1]), du dibenzyle à ceux du parabromotoluène [2]) et en général probablement des produits hautement condensés de l'action du sodium sur les dérivés halogénés des hydrocarbures.

Seule l'étude des réactions du carbure $C_{16}H_{16}$ permettra de trancher en dernier ressort la question de sa structure moléculaire. Un essai d'oxydation qui aurait pû sur ce point fournir un précieux renseignement a malheureusement échoué: 2 grs. du carbure dissous dans le sulfure de carbone traités par 3 grs. de chlorure de chromyle ont réagi à froid avec une telle vivacité qu' après le traitement ordinaire je n'ai retrouvé dans la solution sulfocarbonique que des produits

---

[1]) Berliner Berichte, 29, p. 112.

[2]) Id., 32, p. 1058.

résineux desquels je n'ai rien su tirer. Faute de produit, je n'ai pas jusqu'à présent recommencé l'opération.

Le m-dixylylène(?) $C_{16}H_{16}$ cristallise en beaux prismes hexagonaux peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans l'éther et dans le benzène. Il fond à 131°.5 et bout à 170° sous 12 m. m. et à 290° sous la pression normale,

Il forme aisément avec le brome un dérivé bisubstitué: 1 gr. d'hydrocarbure (1 mol.) dissous dans le sulfure de carbone est additionné d'un léger excès de brome (1.6 gr. au lieu de 1.52; 2 mol.); après 24 heures la solution est lavée à la lessive sodique diluée, puis à l'eau; les cristaux brunâtres obtenus par évaporation du dissolvant sont d'une purification difficile. Après plusieurs cristallisations dans le benzène je suis arrivé à de beaux prismes incolores, fondant assez nettement à 213°—214° et répondant à la formule $C_{16}H_{14}Br_2$: 0.200 gr. de substance ont donné 0.203 gr. Ag Br.

	Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{14}Br_2$
Brome	43.20	43.71

Fraction c: hydrocarbure $C_{16}H_{12}$. — Les portions recueillies de 258° à 263° (H = 15 m. m.) forment un liquide jaunâtre très visqueux: délayées dans un peu d'alcool et maintenues quelque temps dans un mélange de glace et de sel, elles finissent par se prendre en une masse cristalline, facile à purifier par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther.

On obtient ainsi de longues aiguilles soyeuses incolores, fusibles à 191° et bouillant à 260° sous 12 m. m. de mercure; elles sont très solubles dans l'éther, moins dans l'alcool, le benzène et le sulfure de carbone.

Analyse:

I. 0.1503 gr. de substance ont donné 0.5185 gr CO_2 et 0.0805 gr. H_2O.
II. 0.1753 „ „ „ „ „ 0.6045 „ CO_2 „ 0.0966 „ H_2O.

	I.	II.	Moyenne.
Carbone	94.06	94.01	94.03
Hydrogène	5.92	6.10	6.01

ce qui nous conduit au rapport C_4H_3 et à la formule moléculaire $(C_4H_3)_n$.

Par la méthode cryoscopique, j'ai trouvé le poids moléculaire 200.6 et 201.2.

0.110 gr. de substance dans 20.60 gr. de benzène — abaissement du point de congélation: 0°.13.

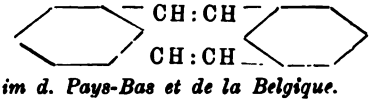
0 125 gr. de substance dans 18.58 gr. de benzène — abaissement du point de congélation: 0°.16.

Si dans l'expression $(C_4H_3)_n$, nous faisons $n = 4$, nous avons 204, valeur qui se rapproche d'une manière fort satisfaisante de celle déterminée expérimentalement. La formule brute du nouvel hydrocarbure serait donc $C_{16}H_{12}$.

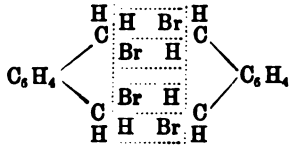
La très minime quantité de produit que j'ai eu dans les mains ne m'a pas permis jusqu'à présent d'entreprendre systématiquement la détermination de la structure moléculaire de ce corps. La seule constatation qu'il m'ait été possible de faire c'est qu'il possède deux groupements alkyléniques ou un groupement acétylénique.

Si, en effet, à une dissolution sulfocarbonique de 0.5 gr. de l'hydrocarbure, on ajoute goutte à goutte une solution de 0.8 gr. de brome dans le sulfure de carbone, on constate la décoloration presque immédiate des premières portions; le mélange des deux réactifs opéré, on attend une dizaine de minutes, puis on enlève l'excès de brome par la soude diluée: on obtient par évaporation du sulfure de carbone une huile brunâtre visqueuse d'odeur piquante que je ne suis pas arrivé à faire cristalliser. Un dosage de brome dans le produit brut m'a donné 0.1525 gr. AgBr pour 0.1102 de substance, soit 58.80 p. 100; $C_{16}H_{12}Br_2$ exigerait 43.96 et $C_{16}H_{12}Br_4$, 61.06 p. 100.

On ne peut donc faire actuellement que des conjectures sur la constitution moléculaire de ce carbure; la plus simple est, ce me semble, de le considérer comme un isologue inférieur du dixylylène $C_{16}H_{16}$: ce serait un diphénylèndiéthène:



Il prendrait naissance par condensation de deux molécules de dibromoxylylène s'opérant par les chaines latérales avec départ de quatre molécules d'acide bromhydrique:



Ceci évidemment à titre de simple hypothèse.

Fraction d. — L'allure du fractionnement des portions passant de 270° à 350° sous 15 m. m. me permet dès maintenant d'y prévoir la présence d'au moins trois corps distincts; mais pour en poursuivre utilement la séparation, je dois me préparer des quantités plus considérables de produit. Comme on devait s'y attendre avec une réaction aussi compliquée, on obtient, en se plaçant dans des conditions qu'on croyait identiques, des proportions très variables des différents hydrocarbures formés: en répétant une première fois cette préparation, je suis arrivé, en effet, presque exclusivement à du diphényle et aux corps bouillant au-dessus de 270° (H = 15 m. m.), tandis qu'une troisième opération m'a donné une quantité relativement grande (4 grs. environ) de carbure passant de 255° à 265° et seulement 2 grs. de dixylylène (168°—172° sous 15 m. m.).

Action du sodium sur un mélange de m-bromobenzène et de chlorure de benzyle.

J'ai fait agir à froid pendant 24 heures, puis à chaud pendant 4 heures 90 grammes de sodium sur un mélange de 236 grammes de m-dibromobenzène et de 253 grammes de chlorure de benzyle dans l'éther anhydre. La solution éthérée a été ensuite distillée et le résidu fractionné sous une pression de 12 m. m. Entre 140°—145°, a passé abon-

damment un liquide huileux jaune verdâtre qui s'est presque immédiatement solidifié; le thermomètre a monté alors lentement mais d'une manière continue jusqu'à 350°, tandis que distillaient des produits de plus en plus visqueux ne se solidifiant pas, même dans un mélange refrigérant. Jusqu'à présent, je n'ai pû en séparer des portions passant à point fixe.

Le produit bouillant de 140° à 145° sous 12 m. m. cristallise de l'alcool en larges tables cristallines fondant à 51° et bouillant à 284°—285° sous pression normale: je l'ai identifié avec le dibenzyle.

J'ai essayé de préparer les dibenzylbenzènes en faisant agir les dibromoxylylènes non plus sur le bromobenzène en présence de sodium, mais directement sur un dérivé métallique du benzène: je m'étais adressé dans ce but au diphénylmercure. Mes essais ont complètemeet échoué: le mélange de dibromoxylylène et de diphénylmercure soit fondu, soit dissous dans le xylène ne réagit que vers 180°, mais alors avec tant d'énergie que la masse entre en violente ébullition se résinifie et charbonne avec dégagement d'acide bromhydrique et formation de bromures mercurique et mercureux.

Liège, 1 Juillet 1899.

Institut de chimie générale.

A propos du nitrile anisique,

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Le N°. 5 du „Recueil des travaux chimiques etc." [1]), que je viens de recevoir, renferme un article de M.M. REINDERS et RINGER sur „la substitution du groupe nitro (NO_2) par les groupes oxy-méthyle $-OCH_3$ et oxy-éthyle $-OC_2H_5$.

Les auteurs montrent que le voisinage du groupement $-CN$ exerce sur le groupement $-NO_2$, dans le noyau benzénique, la même influence dans l'aptitude réactionnelle que le groupement $-NO_2$ lui-même. En fait, le para-nitro-benzonitrile $C_6H_4(NO_2)-CN$ fait la double décomposition avec le méthylate et l'éthylate sodiques, $NaOCH_3$ et $NaOC_2H_5$, pour donner les nitriles des acides para-oxy-méthyl- et para-oxy-éthyl-benzoïques $C_6H_4(OCH_3)-CN$ et $C_6H_4(OC_2H_5)-CN$.

Occupé depuis longtemps de déterminer par les faits, dans le groupe aliphatique, les influences modificatrices des radicaux fonctionnels les uns sur les autres, la réaction réalisée par M.M. REINDERS et RINGER m'a offert un vif intérêt. Sans vouloir en diminuer le mérite, je dois faire remarquer que leur érudition est en défaut quant aux corps qui en sont le résultat. Ils regardent ces nitriles oxy-alcooliques

---

[1]) Page 326 et suivantes.

comme des composés inconnus jusqu'ici. C'est une erreur. J'ai fait connaître en 1869 [1]) le nitrile anisique $C_6H_4-OCH_3-CN$. Je l'ai obtenu par la réaction de PCl_5 sur l'amide correspondante. Cette réaction est l'une de celles que j'ai réalisées pour montrer la force de résistance des groupements $-OCH_3$, OC_2H_5 etc. à l'action de PCl_5, alors que le groupement équivalent $-OH$ en est si violemment attaqué.

Les propriétés que j'ai reconnues à ce composé (point de fusion, point d'ébullition etc.) concordent avec celles qu'indiquent M.M. Reinders et Ringer.

Depuis lors, ce corps a été obtenu par d'autres voies.

Quant au dérivé éthylique $C_6H_4-OC_2H_5-CN$, on en a signalé l'existence en 1890 [2]).

Une dernière observation. Le nitrile anisique $C_6H_4-OCH_3-CN$, dérivé para est noté 1 et 4. Les radicaux $-OCH_3$ et $-CN$ peuvent occuper chacun les positions 1 et 4. Il en pourrait être ainsi de ce nitrile préparé selon la méthode que j'ai indiquée autrefois et selon celle qui vient d'être décrite. Or ces composés, $-\underset{1}{OCH_3}$ et $\underset{4}{CN}$, $\underset{4}{OCH_3}$ et $-\underset{1}{CN}$ paraissent devoir être parfaitement identiques.

Ces positions sont donc parfaitement identiques et réciproquement équivalentes [3]).

Louvain, le 7 Octobre 1899.

---

[1]) *a.* Bulletin de l'Académie royale de Belgique, T. XXVIII (2e série) page 552.

b. Bulletin de la Société Chimique de Berlin, T. II (1870) p. 664.

c. Jahresbericht der Chemie, 1869, 612.

[2]) Berichte etc. T. 23, p. 2953.

[3]) Les nitriles para-oxyméthyle- et oxy-éthyl-benzoïque sont indiqués dans Beilstein T. II, 3e édition, p. 1530.

Sur l'acide cyanhydrique des graines du genre Vicia,

PAR *M.M.* F. F. BRUYNING JR ET J. VAN HAARST.

RITTHAUSEN [1]) concluait de ses recherches sur les matières protéiques, que les graines de Vicia sativa contiennent probablement des traces d'amygdaline SCHULZE STEIGER et MAXWELL [2]) ont cité cette conclusion dans leurs publications sur la composition chimique de quelques semences de la famille des légumineuses, sans contrôler cependant cette opinion par l'analyse directe.

Nous avons constaté que les graines, finement broyées et triturées avec de l'eau ou avec des acides fortement dilués, développent une quantité notable d'acide cyanhydrique. Généralement l'odeur caractéristique se fait remarquer nettement après quelques minutes, si l'on malaxe simplement la farine avec de l'eau. Nous ne nous sommes pas bornés à cette méthode d'analyse qualitative. Du reste les résultats positifs obtenus avec elle sont hors de doute; seulement on pourrait admettre que de faibles traces échapperaient à l'observation. Voilà pourquoi nous avons contrôlé ces résultats primitifs par des analyses directes.

La méthode employée était à peu près la même que celle qui a été décrite par M. DRAGENDORFF. 50 grammes de farine sont mises en suspension dans de l'eau distillée.

---

[1]) Vid. RITTHAUSEN, die Eiweisskörper der Getreidearten, etc. p. 158—181 et Journ. f. prakt. Chemie, N. F., XXIV, p. 202.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen XXXIX, 1891, p. 298.

On acidule avec de l'acide tartrique. On distille l'acide cyanhydrique dans un courant d'acide carbonique à 100° en employant un bain de chlorure de calcium. Le produit de distillation est rendu faiblement alcalin avec de la potasse caustique. On ajoute un peu de sulfure d'ammonium jusqu'à ce que la solution soit jaunâtre, on évapore à sec sur un bain-marie et l'on dissout le résidu dans une petite quantité d'eau. La solution est filtrée et acidulée avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Quelques minutes après on ajoute deux à trois gouttes de chlorure ferrique. Une coloration rouge-brunâtre indique la présence d'acide cyanhydrique. Cette méthode est très sensible.

On peut aussi caractériser l'acide cyanhydrique en ajoutant une petite quantité de sulfate ferreux et une goutte d'une solution de chlorure ferrique au liquide distillé. On rend la réaction faiblement alcaline avec de la potasse caustique et l'on acidule après cinq minutes avec de l'acide chlorhydrique. Un précipité de bleu de prusse indique l'acide cyanhydrique. Cette réaction est un peu moins sensible que la précédente.

De cette manière nous avons observé que la farine des espèces et des variétés suivantes peut développer de l'acide cyanhydrique:

Vicia sativa (tous les échantillons analysés de provenance différente);
" " v. dura;
" " v. flore alb.;
" " v. Bernayer;
" " v. Britannica;
" canadensis;
" hirsuta;
" angustifolia (cette dernière espèce produisit le maximum d'acide cyanhydrique).

Au contraire les espèces suivantes n'en développaient pas:

Vicia narbonensis;
„ cracca;
„ agrigentina;
„ biennis;
„ disperma;
„ pannonica et
„ cassubica.

On pourrait admettre que l'acide cyanhydrique se forme pendant la germination; cependant après une germination de cinq jours les graines de V. narbonensis ne donnaient pas cette réaction.

Trois échantillons furent soumis à un dosage quantitatif. 500 grammes de farine furent mis en suspension dans de l'eau faiblement acidulée avec de l'acide tartrique. L'acide cyanhydrique fut distillé dans un courant d'acide carbonique à 100°, en employant un bain de chlorure de calcium [1]).

Le produit de la distillation fut distillé de nouveau sur du borax pour retenir des traces d'acide chlorhydrique. Le liquide obtenu fut alcalisé avec de l'ammoniaque, puis acidulé avec de l'acide nitrique. Ensuite l'acide cyanhydrique fut précipité avec un excès d'une solution de nitrate d'argent.

Le précipité de cyanure d'argent fut recueilli et lavé soigneusement avec de l'eau sur un filtre taré et séché à 100° C. La quantité de cyanure d'argent, multipliée par 0.2018, donne la quantité d'acide cyanhydrique dégagée par 500 grammes de farine.

Généralement les résultats obtenus démontraient que cette quantité n'est pas grande; ainsi 500 grammes de V. sativa (vesque commune de printemps de Vilmorin) donnèrent 0.004 grammes (0.02 gr. AgCAz); après une germination durant trois jours elle fut de 0.003 grammes (0.016 gr.

---

[1]) Il est indispensable, d'abord pour abattre la mousse persistante et puis pour éviter la décomposition de l'acide cyanhydrique autant que possible, de distiller dans un courant d'acide carbonique.

AgCAz). Par conséquent elle n'avait pas notablement diminué.

500 grammes de V. sativa Britannica ne dégagèrent que 0.0008 grammes de HCAz, tandis qu'au contraire 500 grammes des graines de V. angustifolia donnèrent 0.027 grammes HCAz (0.132 gr. AgCAz). Cette dernière dose suffira probablement pour causer des intoxications.

Il faut remarquer qu'il est impossible de prévenir complètement la décomposition de l'acide cyanhydrique durant la distillation, même dans un courant d'acide carbonique. Si les solutions d'acide cyanhydrique sont fortement concentrées cette perte est relativement peu considérable. Dans nos conditions au contraire les solutions étaient très diluées, et il est possible que la perte soit relativement grande. Peut-être la quantité véritable est beaucoup plus élevée que celle que nous avons dosée; il se peut qu'elle soit en réalité du double ou encore plus dans les cas où la quantité pesée n'atteignait que quelques milligrammes.

Nous concluons seulement de nos analyses:

1°. que beaucoup d'espèces et de variétés du genre Vicia contiennent de l'amygdaline ou des corps analogues;

2°. que les graines de quelques espèces peuvent fournir une quantité assez considérable d'acide cyanhydrique, d'où il suit qu il faut admettre la possibilité, que celles-ci peuvent nuire à la santé du bétail. Il est du reste connu que le bétail n'aime pas les graines des vesques et non plus les plantes après la floraison. Il reste encore à examiner si la plante elle-même peut développer aussi de l'acide cyanhydrique, surtout depuis qu'on a observé des résultats moins favorables de son emploi comme fourrage vert.

Wageningen, Octobre 1899.

Laboratoire de l'état pour l'examen des semences.

L'action de l'anhydride acétique, additionné d'acide sulfurique, sur la cellulose,

PAR *M.* A. P. N. FRANCHIMONT.

Dans le dernier numéro des Berichte T. 32. p. 2413. M. ZD. H. SKRAUP publia une note sur la cellulose, note où il dit qu'il a fait reprendre par un de ses élèves M. HAMBURGER mes études sur les acétates obtenus au moyen de ce corps, l'anhydride acétique et l'acide sulfurique. Parmi ces acétates, dont quelques-uns sont cristallisés et présentent des points de fusion, il y en a un, ayant le point de fusion 212°, qui cependant dans d'autres préparations a été trouvé quelquefois plus haut. M. SKRAUP en mentionne un bien cristallisé en longues aiguilles du point de fusion de 228°, et le croit identique à celui que j'ai considéré dans le temps comme triglucose onze fois acétylée.

Il est certain que les dosages d'acide acétique dans ces corps ne sont pas assez exacts, ainsi que je m'en suis assuré avec le pentacétate de glucose [1]), que j'avais considéré d'abord comme une diglucose huit fois acétylée; il est très probable que les résultats obtenus ont été trop bas. Je ne défends donc plus cette constitution.

---

[1]) Ce Rec. T. 11, p. 106.

Depuis mes publications sur ce sujet je m'en suis occupé presque chaque année pendant quelque temps sans cependant publier mes résultats qui ne me semblent pas encore présenter assez d'intérêt pour les livrer au public. Cependant la note de M. Skraup me fournit l'occasion de communiquer une de mes expériences faites il y a plusieurs années avec l'acétate du pt. de f. 212°. J'avais été frappé du fait que le pt. de f. coïncidait presque avec celui de l'hexacétate d'inosite et je me demandais si par hasard, dans l'action de l'anhydride et de l'acide sulfurique, se serait formé la chaîne close, l'anneau de l'inosite.

Ne possédant pas assez d'inosite pour préparer son hexacétate et le comparer à mon produit, il me semblait que la manière la plus sûre et la plus expéditive pour m'éclairer sur ce point serait la saponification de mon produit. C'est pourquoi j'ai fait bouillir 10 gr. avec un litre d'eau et 5 gr. d'acide sulfurique durant plusieurs jours jusqu'à ce que tout se fût dissous; j'ai éliminé l'acide sulfurique par la baryte, évaporé le liquide filtré et traité le résidu par l'alcool et l'éther; enfin j'ai recristallisé par l'alcool méthylique et j'ai obtenu de la glucose hydratée bien cristallisée, présentant toutes les propriétés de la glucose ordinaire. Je n'ai pu trouver aucune trace d'inosite.

Ce qui est donc certain, c'est que la substance n'est pas un dérivé de l'inosite. Je n'ai pas osé cependant conclure qu'elle est un dérivé de la glucose, parce qu'il est possible que l'acide sulfurique ait dédoublé le corps d'abord formé dans la saponification, ou celui dont l'acétate dérive, avec production de glucose. Je me suis assuré cependant qu'il ne s'est pas formé de mannose.

M. Skraup déclare que l'acétate examiné par son élève n'est certainement pas un dérivé de la glucose, parce qu'il a donné dans la saponification par une lessive de potasse une substance, formant avec l'acétate de phénylhydrazine un corps cristallisé de couleur jaune-orange intense, qui est une hydrazone et ressemble à l'hydrazone de la mannose;

quoique la phénylhydrazone de la mannose soit un corps incolore ou très faiblement jaunâtre.

Admettons que par des recherches poursuivies M. H. démontrera la formation de la mannose, il ne s'en suit pas encore que l'acétate soit un dérivé de la mannose, puisque nous savons par les recherches de M.M. LOBRY DE BRUYN et ALBERDA VAN EKENSTEIN que la glucose peut se transformer, du moins partiellement, sous l'influence des alcalis en mannose.

Si l'opinion de M. SKRAUP que son acétate n'est certainement pas un dérivé de la glucose est juste, il y a lieu de se demander si son produit et le mien sont identiques, parce que j'ai employé du papier suédois (Munktell) et non des filtres de Schleicher-Schüll.

Je saisis cette occasion pour rappeler que dans la onzième session de l'Association Française pour l'avancement des Sciences, La Rochelle 1882, j'ai fait une communication sur la cellulose et j'en trouve dans le Compte rendu imprimé un extrait conçu en ses termes. „Au moyen de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc on obtient facilement, en quelques instants, l'éther acétique de la cellulose décrit par M. SCHUTZENBERGER. Si, au lieu de chlorure de zinc, on ajoute un peu d'acide sulfurique, on obtient en outre les éthers acétiques de produits de dédoublement de la cellulose, et le degré de dédoublement de celle-ci semble dépendre de la quantité d'acide sulfurique employée [1]). On peut obtenir de cette manière une série de corps compre-

---

[1]) J'ai fait plusieurs séries d'expériences avec diverses quantités, toujours l'acide sulfurique a été retrouvé sous forme d'acide sulfonacétique. Je ne citerai ici qu'une expérience dans laquelle j'ai employé sur 10 gr. de papier 40. gr. d'anhydride et 1.5 gr. d'acide sulfurique le rendement en produits acétylés bruts, insolubles dans l'eau, était de 18 gr. environ.

nant l'éther acétique de la cellulose et ceux des produits de dédoublement jusqu'à celui de la glucose. Ceux qui dérivent des produits de dédoublement le moins avancé sont amorphes; ceux qui se rapprochent le plus de la glucose sont cristallisés. Ils peuvent être séparés au moyen des alcools de la série grasse. L'éther acétique de la cellulose ne s'y dissout pas. Ceux qui se rapprochent le plus de la cellulose ne se dissolvent que dans les alcools supérieurs, amylique etc, tandis que ceux qui s'en éloignent et se rapprochent de la glucose se dissolvent dans l'alcool éthylique et méthylique.

Il insiste surtout sur la réaction qui lui permet de distinguer tous les vrais éthers composés de la cellulose, de ceux des produits de dédoublement, consistant en ce que les premiers donnent une assez forte gelée avec une très grande quantité de nitrobenzine".

Dans mes notes de laboratoire je trouve que j'ai saponifié aussi le dérivé acétique de la cellulose à froid par l'ammoniaque aqueuse et aussi par une solution d'oxyde cuivrique dans l'ammoniaque aqueuse et que j'ai récupéré la cellulose.

L'acétyle-cellulose était complètement soluble dans le chloroforme et cette solution se comportait comme le collodion, donnant des pellicules transparentes par l'évaporation spontanée. Elle se dissolvait dans l'acide acétique et pouvait être précipitée de cette solution par l'eau.

Je me suis servi non seulement des alcools gras pour la séparation des divers acétates, mais aussi d'autres dissolvants tels que l'acétone, l'éther acétique, le benzène etc, et j'ai séparé du produit brut non seulement le pentacétate de glucose, mais plusieurs autres produits présentant des points de fusion de plus en plus élevés, même jusqu'à 232°; ce produit était cristallisé aussi. D'autres qui étaient amorphes

ne se fondaient plus, mais se séparaient p. e. du nitrobenzène en poudre blanche et n'ont fourni par la saponification que de la glucose. Je tâcherai de ranger mes notes sur le pouvoir rotatoire, le poids moléculaire etc. et les autres propriétés que j'ai trouvées, et de les publier prochainement; peut-être qu'elles peuvent servir à ceux qui s'occuperont de ces corps.

Sur la plumiéride. Rectification,

PAR M. A. P. N. FRANCHIMONT.

Dans ma communication sur la plumiéride (voir le numéro précédent) il s'est glissé une erreur, tellement grossière il est vrai, qu'elle saute immédiatement aux yeux, mais que je tiens cependant à rectifier.

Il s'agit des analyses élémentaires de M. BOORSMA, Les chiffres obtenus par lui sont: $C_{50.54}\ H_{6}$; $C_{50.89}\ H_{5.8}$; $C_{50.55}\ H_{6.04}$; en moyenne $C_{50.66}$ et $H_{5.95}$ et non $C_{40.66}$ et $H_{6,04}$

Cela est clair du reste, car avec 40 p. 100 de C. M. BOORSMA n'aurait jamais pu calculer sa formule.

EXTRAITS.

Sur les benzoates doubles de métal et d'antipyrine,

PAR *M.* M. C. SCHUYTEN [1]).

L'auteur a précédemment montré [2]) qu'en traitant une dissolution aqueuse de salicylate de soude et d'antipyrine par certains sels métalliques (sels de Cu, Pb, Zn, Cd, Mg, Mn, Ni, Co, Fe), on obtenait plus ou moins rapidement des précipités ordinairement cristallins qui sont des combinaisons d'une molécule de salicylate métallique avec une, deux ou trois molécules d'antipyrine suivant la nature du métal.

En opérant dans les mêmes conditions avec du benzoate de sodium au lieu de salicylate, l'auteur n'est arrivé à aucune combinaison définie; les benzoates entraînent en se précipitant une proportion plus ou moins considérable d'antipyrine, aisément cédée à l'eau par les uns, énergiquement

---

[1]) Bull. Acad. roy. d. Belgique, 3e série, XXXVII, pp. 126—134 (4, II, 99).

[2]) l. c. 3e série, T. XXXIV, p. 933; XXXV, p. 836 et XXXVI, p. 172.

Sur la plumiéride. Rectification,

PAR *M.* A. P. N. FRANCHIMONT.

Dans ma communication sur la plumiéride (voir le numéro précédent) il s'est glissé une erreur, tellement grossière il est vrai, qu'elle saute immédiatement aux yeux, mais que je tiens cependant à rectifier.

Il s'agit des analyses élémentaires de M. BOORSMA, Les chiffres obtenus par lui sont: $C_{50.54} H_{6}$; $C_{50.89} H_{5.8}$; $C_{50.55} H_{6.04}$; en moyenne $C_{50.66}$ et $H_{5.95}$ et non $C_{40.66}$ et $H_{6,04}$

Cela est clair du reste, car avec 40 p. 100 de C. M. BOORSMA n'aurait jamais pu calculer sa formule.

EXTRAITS.

Sur les benzoates doubles de métal et d'antipyrine,

PAR *M.* M. C. SCHUYTEN [1]).

L'auteur a précédemment montré [2]) qu'en traitant une dissolution aqueuse de salicylate de soude et d'antipyrine par certains sels métalliques (sels de Cu, Pb, Zn, Cd, Mg, Mn, Ni, Co, Fe), on obtenait plus ou moins rapidement des précipités ordinairement cristallins qui sont des combinaisons d'une molécule de salicylate métallique avec une, deux ou trois molécules d'antipyrine suivant la nature du métal.

En opérant dans les mêmes conditions avec du benzoate de sodium au lieu de salicylate, l'auteur n'est arrivé à aucune combinaison définie; les benzoates entraînent en se précipitant une proportion plus ou moins considérable d'antipyrine, aisément cédée à l'eau par les uns, énergiquement

---

[1]) Bull. Acad. roy. d. Belgique, 3e série, XXXVII, pp. 126—134 (4, II, 99).

[2]) l. c. 3e série, T. XXXIV, p. 933; XXXV, p. 836 et XXXVI, p. 172.

retenue par les autres mais ne se trouvant jamais dans un rapport moléculaire avec le benzoate métallique. Seuls, les composés ferrique, aluminique et cuivrique fixent une proportion d'antipyrine se rapprochant sensiblement d'un tel rapport, sans que l'auteur croie cependant pouvoir les considérer comme des combinaisons. Il paraît donc que de même que le benzoate d'antipyrine — dont l'auteur a vainement tenté la préparation — les combinaisons doubles de cette base avec les benzoates métalliques ne peuvent exister.

Ed. B.

Sur le chlorure double de cupricum et d'antipyrine,

PAR *M.* M. C. SCHUYTEN [1]).

Les salicylates métalliques dérivant des métaux bivalents fixent, par molécule, deux molécules d'antipyrine, à l'exception de ceux de cuivre et de plomb qui n'en prennent qu'une seule. L'auteur a constaté que ce n'était pas là une manière de se comporter commune à tous les sels de cuivre: en concentrant au bain d'eau un mélange de chlorure cuivrique et d'antipyrine dissous dans l'eau, il a obtenu, en effet, de magnifiques aiguilles rouge rubis répondant à la formule $CuCl_2 . (C_{11}H_{12}N_2O_2)_2$. Ce corps se comporte avec les divers réactifs analytiques comme un mélange de ses deux constituants.

Ed. B.

---

[1]) Bull. Acad. roy. de Belgique, 3e série, T. XXXVII, pp. 140—142 (4, II, 1899.)

1°. La raffinose subit une complète hydrolyse; l'Aspergillus contient donc un ferment inversif en état de scinder la mélibiose.

2°. Les glycoses formées sont entièrement brûlées par l'organisme, avec formation transitoire d'acide oxalique.

Ed. B.

Nouvelles recherches sur la distillation de la dypnone,

PAR *M.* MICHEL AMEYE [1]).

La distillation sèche de la dypnone $CH_3 . (C_6H_5) = CH . CO . C_6H_5$ avait fourni à Delacre [2]), outre le diphénylfurfurane et le triphénylbenzène, un produit liquide complexe, passant de 90° à 200°, dont il n'avait pas poursuivi l'étude; il avait cependant émis l'idée que ce liquide contenait peut-être du styrol qui, par condensation avec le diphénylfurfurane, donnerait naissance au triphénylbenzène. C'est dans le but de vérifier cette hypothèse, que l'auteur a essayé de déterminer la composition de ce mélange.

Il y a tout d'abord reconnu la présence d'acide benzoïque (déjà signalée par Delacre), d'aldéhyde benzoïque et d'acétophénone; ces corps éliminés successivement par traitement à la soude, puis à la phénylhydrazine, on obtient un liquide distillant pour la plus grande partie de 140° à 165°; ces portions constituent un mélange d'hydrocarbures saturés et non saturés: elles absorbent avec énergie de 75 à 76 pour 100 de brome en donnant une huile jaunâtre incristallisable et leur densité de vapeur conduit au poids

---

[1]) Bull. Acad. roy. de Belgique, 3e série, T. XXXVIII, pp. 227—240 (4, III, 1899).

[2]) l. c. 3e série, T. XXVI, p. 536.

Les produits bromés d'addition de l'acide phénoxycinnamique qui se forment vraisemblablement dans cette réaction ont été sans doute décomposés par le traitement à l'eau bouillante. Ed. B.

La raffinose considérée comme aliment hydrocarboné de l'Aspergillus niger,

PAR *M.* HENRI GILLOT [1]).

On sait que l'Aspergillus niger contient une diastase, la sucrase, qui lui permet de transformer le saccharose en sucre interverti: celui-ci est alors complètement brûlé par l'organisme en donnant comme produit intermédiaire de l'acide oxalique. L'auteur s'est demandé comment l'Aspergillus agirait sur la raffinose, dont l'hydrolyse, comme l'ont montré les observations de Scheibler et Mittelmeier, présente une particularité caractéristique: la raffinose se scinde en effet, d'abord en lévulose et en mélibiose et celle-ci ne s'hydrolyse à son tour en dextrose et galactose que sous l'action d'une diastase spéciale ou d'un traitement plus prolongé par les acides dilués.

L'auteur a en conséquence étudié des cultures pures d'Aspergillus dans le liquide de Raulin, renfermant de la raffinose au lieu de saccharose; les milieux de culture étaient préalablement stérilisés à froid par filtration à travers une bougie Chamberland et on y dosait chaque jour jusqu'à complet développement du champignon, le sucre interverti, la raffinose non transformée et l'acidité. De ces essais, on tire les conclusions suivantes:

---

[1]) Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique, 3e série, T. XXXVII, pp. 211—226 (4, III, 1899).

1°. La raffinose subit une complète hydrolyse; l'Aspergillus contient donc un ferment inversif en état de scinder la mélibiose.

2°. Les glycoses formées sont entièrement brûlées par l'organisme, avec formation transitoire d'acide oxalique.

Ed. B.

Nouvelles recherches sur la distillation de la dypnone,

PAR *M.* MICHEL AMEYE [1]).

La distillation sèche de la dypnone $CH_3 . (C_6H_5) = CH . CO . C_6H_5$ avait fourni à Delacre [2]), outre le diphénylfurfurane et le triphénylbenzène, un produit liquide complexe, passant de 90° à 200°, dont il n'avait pas poursuivi l'étude; il avait cependant émis l'idée que ce liquide contenait peut-être du styrol qui, par condensation avec le diphénylfurfurane, donnerait naissance au triphénylbenzène. C'est dans le but de vérifier cette hypothèse, que l'auteur a essayé de déterminer la composition de ce mélange.

Il y a tout d'abord reconnu la présence d'acide benzoïque (déjà signalée par Delacre), d'aldéhyde benzoïque et d'acétophénone; ces corps éliminés successivement par traitement à la soude, puis à la phénylhydrazine, on obtient un liquide distillant pour la plus grande partie de 140° à 165°; ces portions constituent un mélange d'hydrocarbures saturés et non saturés: elles absorbent avec énergie de 75 à 76 pour 100 de brome en donnant une huile jaunâtre incristallisable et leur densité de vapeur conduit au poids

---

[1]) Bull. Acad. roy. de Belgique, 3e série, T. XXXVIII, pp. 227—240 (4, III, 1899).

[2]) l. c. 3e série, T. XXVI, p. 536.

moléculaire 115, valeurs qui ne peuvent s'appliquer à aucun hydrocarbure défini. L'auteur a vainement cherché à y caractériser le styrol au moyen des réactions indiquées par Berthelot (polymérisation par l'acide sulfurique ou par la chaleur seule). Il conclut donc à l'absence de styrol, mais admet comme possible la présence d'allylbenzène.

Le produit brut de la distillation de la dypnone, grossièrement débarassé d'acide benzoïque et d'acétophénone, chauffé en tube scellé à 280° fournit de l'éthylbenzène avec disparition complète des hydrocarbures non saturés en suite de réactions que l'auteur n'a pu encore définir. Ed. B.

Solubilité des protéoses et des peptones dans l'alcool,

par *M.* JEAN EFFRONT [1]).

Les auteurs sont loin d'être d'accord sur le degré de solubilité des peptones dans l'alcool et sur l'efficacité de celui-ci pour réaliser la séparation des produits de la diges tion pepsique. Des faits exposés dans cette note par M. Effront, il paraît résulter que ces divergences proviennent peut-être moins des différences de composition des divers produits peptonisés que de l'influence considérable qu'exerce sur la solubilité de ceux-ci la nature du milieu, notamment son acidité.

L'auteur a soumis des peptones brutes de diverses provenances aux essais suivants: de chacune d'elles il prépare trois dissolutions aqueuses renfermant respectivement 2.1 et 0.2 grammes dans 10 c.c., il les agite énergiquement avec

[1]) Bull. Soc. chim. de Paris, 3e série, T. XXII, pp. 676—680 (20, VII, 1899).

dix fois leur volume d'alcool à 95°, puis, après deux heures de repos, détermine la proportion de produit précipité. Il a constaté:

Lorsque les peptones sont neutres, la proportion de substance précipitée par l'alcool se maintient sensiblement constante quel que soit le degré de dilution de la solution employée; l'alcool insolubiliserait donc rigoureusement dans ce cas certains corps à l'exclusion de tous les autres; suivant l'auteur, le précipité obtenu serait presque totalement formé de protéoses et la liqueur alcoolique ne renfermerait plus que des peptones proprement dites.

Au contraire, si les peptones sont acides, il se produit des variations considérables dans la proportion de matière précipitée: celle-ci diminue à mesure qu'augmente la concentration des dissolutions de peptone brute et à concentrations égales, à mesure qu'augmente l'acidité; une quantité suffisante d'acide chlorhydrique empêche toute précipitation par l'alcool. Celui-ci n'insolubilise donc pas les albumoses en milieu acide. Ed. B.

Sur le dosage des albumoses et des peptones,

PAR *M.* JEAN EFFRONT [1]).

Se basant sur l'observation rapportée plus haut (voir l'extrait précédent) que l'alcool précipite complètement les albumoses et non les peptones de leurs dissolutions aqueuses neutres, l'auteur propose le procédé suivant pour doser approximativement dans les produits peptonisés les parapeptones, les albumoses et les peptones proprement dites.

[1]) Bull. Soc. chim. de Paris, 3e série, T. XXI, pp. 680—683 (20. VII, 1899).

50 c. c. d'une dissolution aqueuse à 5 p. 100 de peptone brute sont exactement neutralisés par de la soude; après deux heures de repos, on filtre le précipité, on le lave à l'eau, puis à l'alcool absolu, enfin on le pèse après dessiccation à 100°; en en défalquant le poids des cendres, on a la quantité des syntonines (parapeptones).

A 50 c. c. de la solution primitive neutralisée, on ajoute 8 c. c. d'acide chlorhydrique normal, puis peu à peu 250 c. c. d'alcool à 95°; on neutralise de nouveau le liquide alcoolique resté limpide par 8 c. c. de soude normale. Le précipité obtenu lavé à l'alcool à 75°, puis desséché, donne le poids des albumoses. [En retranchant vraisemblablement du poids trouvé, celui des parapeptones et des cendres déterminés dans l'essai précédent. — E. B.].

Le poids du résidu laissé par évaporation du liquide filtré diminué de 0.468 gr. poids de la dose de chlorure sodique introduit, donne le poids des peptones.

D'après l'auteur, cette méthode très rapide fournirait des résultats surtout satisfaisants lorsque les produits ne renferment qu'une faible proportion de matières minérales; elle est tout à fait suffisante pour suivre la marche de la peptonisation. Ed. B.

Sur le pouvoir dissolvant de la pepsine,

PAR *M.* JEAN EFFRONT [1])

Ceux qui se sont occupés de la peptonisation n'ont pas tenu compte de la distinction qu'il convient de faire entre l'action dissolvante et l'action hydrolysante qu'exerce la

[1]) Bull. Soc. chim. de Paris, 3e série, T. XXI, pp. 683—691 (20 VII, 1899).

pepsine sur les matières protéiques. L'auteur se propose de reprendre à ce point de vue l'étude systématique de l'activité de cet enzyme.

Influence des acides sur la solubilisation par la pepsine. — Pour déterminer cette influence l'auteur opère dans des conditions différentes de celles adoptées précédemment par Petit: au lieu de faire agir la pepsine en excès jusqu'à ce que l'acide nitrique ne produise plus de coagulum dans la solution — ce qui ne peut nous renseigner que sur le degré d'hydrolysation —, l'auteur ne met en oeuvre que de très faibles doses d'enzyme ($\frac{1}{100}$ du poids d'albumine sèche) et arrête l'action au bout de deux à trois heures: il détermine alors la quantité d'albuminoïde encore indissous.

En opérant avec des acides à différents titres, il a trouvé que l'activité digestive de la pepsine atteint son maxima en présence d'acides à la concentration par litre de 1.5 gr. pour l'acide chlorhydrique et de 5.0 gr. pour l'acide sulfurique. Toutefois, même à la dose la plus favorable, l'acide sulfurique a une influence sensiblement plus faible que l'acide chlorhydrique (moitié moindre avec la fibrine). Il faut également remarquer que les doses optima ne peuvent être rigoureusement précisées, car elles varient avec l'état de division de la matière albuminoïde.

Détermination de l'activité d'une pepsine. — L'auteur base une méthode de détermination de cette activité sur la remarque que l'albumine convenablement émulsionnée fournit un liquide blanc opaque qui ne devient transparent que par la dissolution de la dernière trace d'albumine. En cherchant à distinguer à travers la solution une lettre tracée en noir sur du papier blanc, on peut très nettement saisir le moment du passage de l'état opaque à l'état transparent. L'activité de l'enzyme se mesure empiriquement en fonction du temps nécessaire à une quantité déterminée de pepsine brute pour amener à transparence un volume déterminé d'une émulsion d'albumine d'un titre constant.

Pour préparer cette émulsion, l'auteur purifie d'abord 80 gr. d'albumine d'oeuf desséchée en la dissolvant dans 2 litres d'eau, la coagulant à 80° par 20 c. c. d'acide chlorhydrique normal, lavant à fond à l'eau distillée le précipité spongieux obtenu et l'exprimant fortement (il contient alors 20 p. 100 de matière sèche); cette albumine est délayée dans de l'acide chlorhydrique à 3 gr. pour 100, de façon à former une émulsion renfermant 4 gr. d'albumine sèche pour 100 de liquide; pour compléter la division de l'albumine, on fait passer le liquide une douzaine de fois à travers un tamis de soie.

La valeur de la méthode a été établie par le fait qu'en travaillant avec une pepsine donnée, on observe une proportionnalité tout à fait satisfaisante entre la durée de la solubilisation et la dose de pepsine mise en oeuvre.

Action de la température. — En observant à différentes températures la vitesse avec laquelle 1 c. c. d'une dissolution de pepsine à 0.5 p. 100 détermine la solubilisation complète de 10 c. c. de l'émulsion d'albumine, l'auteur a reconnu que la température optima de solubilisation était 65°, c'est à dire la température à laquelle commence précisément la destruction de l'enzyme. Une solution neutre de pepsine, en effet, maintenue pendant une heure à 65°, était sensiblement affaiblie, après 6 heures, l'affaiblissement était considérable; exposé pendant le même temps à 70°, l'enzyme avait perdu toute son activité.

En milieu acide, la température de destruction descend à mesure que l'acidité augmente, la température optima de solubilisation se maintenant toujours très voisine de celle de destruction.

Influence des substances étrangères. — Les substances étrangères loin d'accroître le pouvoir dissolvant de l'enzyme produisent plutôt l'effet opposé.

Les sulfates notamment agissent comme retardateurs, surtout ceux de magnésium, de calcium et d'ammonium dont l'influence se fait déjà sentir à la dose de 0.01 p. 100.

Toutes les autres conditions restant identiques, ce retard est bien plus prononcé dans les milieux pauvres en acide chlorhydrique (comme l'est le suc gastrique) que dans les milieux plus riches. Les eaux séléniteuses déterminent donc un sensible retard dans la digestion pepsique.

Les chlorures exercent une action retardatrice moins énergique, elle n'est notable qu'à partir de doses de 0.2 p. 100. Le phosphate d'ammonium agit déjà à la dose de 0.02 p. 100, les bromure et iodure de potassium à celle de 0.05; le lactate de chaux, la caféine paraissent sans effet, l'antipyrine n'agit qu'en solution à 1 p. 100. L'acide borique n'a pas d'action à la dose de 1.25 p. 100 tandis que l'acide salicylique agit déjà à raison de 0.0025 p. 100. Les acides de la série grasse et les alcools ne produisent aucun retard.

Ed. B.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Page.

ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BRUYN (C. A. LOBRY DE). Les combinaisons benzaliques de quelques oxyacides 305

—— Voyez aussi: BRUYN (C. A. LOBRY DE) et ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.).

AMEYE (M.). Nouvelles recherches sur la distillation de la dypnone 482

B.

BEMMELEN (I. M. VAN). Sur l'hydrogel ferrique 86

BOURGEOIS (Ed.). Sur la préparation de quelques thiols aromatiques. 426

—— Sur la constitution des salipyrines métalliques (antipyrine-salicylates métalliques) 451

BRUYN (B. DE). L'équilibre des systèmes de trois corps formant deux liquides 87

BRUYN (C. A. LOBRY DE) et STEGER (A.). Corps aromatiques nitrés. XII. Etude comparative des trois dinitrobenzènes II. . 9

—— et STEGER (A.). Influence de l'eau sur la vitesse de transformation de l'orthodinitrobenzène par le méthylate et l'éthylate de sodium 41

—— Un dérivé ammoniacal du fructose 72

—— et ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.). La chitosamine libre. 77

—— —— Action des alcalis sur les sucres VI. Le maltose, le lactose et le mélibiose 147

Page.

BRUYN (C. A. LOBRY DE) et ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.). Les combinaisons benzaliques de quelques alcools polyatomiques . 150
—— Sur l'hydrazine libre. 297
—— Sur la démonstration de la force relative des acides . . 299
—— et ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.). Préparation de formose au moyen d'hydroxyde de plomb amorphe. 309
—— et STEGER (A.). Influence de l'eau sur la vitesse de formation des éthers ordinaires 311
—— Voyez aussi: ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BRUYN (C. A. LOBRY DE).
BRUYNING (F. F.) et HAARST (I. VAN). Sur l'acide cyanhydrique des graines du genre Vicia. 468

D.

DAM (W. VAN). Action de l'hypobromite de potassium sur les amides des acides oxybenzoïques 408
DORP (W. A. VAN). Voyez: HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN).

E.

EFFRONT (I.). Solubilité des protéoses et des peptones dans l'alcool. 483
—— Sur le dosage des albumoses et des peptones 484
—— Sur le pouvoir dissolvant de la pepsine 485

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.). Sur la plumiéride. 334
—— L'action de l'anhydride acétique, additionné d'acide sulfurique, sur la cellulose 472
—— Sur la plumiéride. Rectification 477

G.

GILLOT (H.). La raffinose considérée comme aliment hydrocarboné de l'Aspergillus niger 481

H.

HAARST (I. VAN). Voyez: BRUYNING (F. F.) et HAARST (I. VAN).
HENRY (L.). Sur l'oxydation directe de l'éthylène trichloro-éthyloxylé $Cl_2C = CCl(OC_2H_5)$. 215

Page.

HENRY (L.). Sur la préparation du glycol éthylénique. . . . 221

—— Sur le nitrile éthyléno-acétique $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagdown CH-CN$ . . . 228

—— Sur l'alternance de volatilité dans la série des chlorures acides normaux $C_nH_{2n+1}-COCl$ 247

—— Sur les dérivés du nitro-éthanol $(OH)CH_2-CH_2(NO_2)$ 255

—— A propos du nitrile anisique 466

HOLLEMAN (A. F.). Sur la nitration de l'acide benzoïque et de ses éthers méthylique et éthylique 267

HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN). Combinaisons de quelques acides organiques avec l'acide sulfurique 211

—— —— L'action de l'alcool méthylique sur les imides d'acides bibasiques 358

M.

MEERBURG (P. A.). Sur quelques dérivés de l'acide pyrotartrique (méthylesuccinique) et de son isomère l'acide glutarique . . 367

MULDER (E.). Sur le peroxy-sulfate d'argent (cinquième mémoire) 91

P.

PELLEGRIN (M.). Contribution à l'étude de la réaction de Fittig 457

R.

RAALTE (A. VAN). Sur le phényl- et le para-chlorophényl-nitrométhane 378

REINDERS (W.) et RINGER (W. E.). Corps aromatiques nitrés. XIII. Sur la substitution du groupe nitro par oxyméthyle et oxyéthyle. Préparation du para-oxyméthyl(éthyl)-benzonitrile. 326

RINGER (W. E.). Préparation de l'ortho-oxyméthyl(éthyl)-benzonitrile. 330

—— Voyez aussi: REINDERS (W.) et RINGER (W. E.).

S.

SCHEY (L. T. C.). Sur les éthers synthétiques neutres de la glycérine — triacylines — des acides saturés monobasiques à nombre pair d'atomes de carbone. 169

Page.

SCHUYTEN (M. C.). Sur les benzoates doubles de métal et d'antipyrine 478
—— Sur le chlorure double de cupricum et d'antipyrine . . 479
SJOLLEMA (B.). Sur un dérivé de la d-glucosamine. 292
SLEEN (G. VAN DER). Sur l'acide vinylglycolique (α-oxybuténique) et ses transformations 302
SPRING (W.). Sur l'unité d'origine du bleu de l'eau 1
—— Sur la réalisation d'un liquide optiquement vide . . . 153
—— Sur la diffusion de la lumière par les solutions. . . . 233
STEGER (A.). La vitesse de substitution d'un groupe nitro dans l'o- et le p-dinitrobenzène par un oxy-alkyle 13
—— Voyez aussi: BRUYN (C. A. LOBRY DE) et STEGER (A.).

V.

VANDEVELDE (A. J. J.). Bromuration de l'acide phénoxycinnamique 480

W.

WARNIER (W. L. A.). Contributions à la connaissance du café. 351

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétate d'éthyle mononitré. Préparation et propriétés. L. Henry. p. 257.

Acide acétyl-benzhydroxamique. Préparation et propriétés. A. van Raalte. p. 392.

Acide benzoïque. Sur la nitration de l'acide benzoïque et de ses éthers méthylique et éthylique. A. F. Holleman. p. 267—291.

[Introduction, p. 267. Méthode améliorée pour doser les trois acides nitro-benzoïques dans leur mélange, p. 268—283. Nitration de l'acide benzoïque à différentes températures, p. 283—285. Nitration du benzoate de méthyle, p. 285—287. Nitration du benzoate d'éthyle, p. 287—289. Conclusions, p. 290—291.]

Acide benzoïque. Combinaison avec l'acide sulfurique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 213.

Acide benzoyl-(p) chlorobenzhydroxamique. Préparation et propriétés. A. van Raalte. p. 398.

Acide p-bromophénoxycinnamique. Préparation et point de fusion. A. J. J. Vandevelde. p. 480.

Acide butanoïque. Voyez: *Acide butyrique normal.*

Acide butyrique normal. Point d'ébullition, point de fusion, densité, indice de réfraction. L T. C. Schey. p. 182.

Acide caprique normal. Point d'ébullition, point de fusion, densité, indice de réfraction. L. T. C. Schey. p. 185.

Acide caproïque normal. Point d'ébullition, point de fusion, densité, indice de réfraction. L. T. C. Schey. p. 183.

Acide caprylique normal. Point d'ébullition, point de fusion, densité, indice de réfraction. L. T. C. Schey. p. 184.

Acide (p) chlorobenzhydroxamique. Préparation et propriétés. A. van Raalte. p. 397.

Acide (p) chlorobenzoyl-benzhydroxamique. Préparation et propriétés. A. van Raalte. p. 394.

Acide cinnamique. Combinaison avec l'acide sulfurique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 213.

Acide cyanhydrique. Sur l'acide cyanhydrique des graines du genre Vicia. F. F. Bruyning et I. van Haarst. p. 468—471.

Acide décanoïque. Voyez: *Acide caprique normal.*

Acide dibenzal-l-idonique. Préparation et propriétés. W. Alberda van Ekenstein et C. A. Lobry de Bruyn. p. 305.

Acide dibenzal-l-xylonique. Préparation et propriétés. W. Alberda van Ekenstein et C. A. Lobry de Bruyn. p. 305.

Acide dodécanoïque. Voyez: *Acide laurique.*

Acide fumarique. Combinaison avec l'acide sulfurique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 212.

Acide hexadécanoïque. Voyez: *Acide palmitique.*

Acide hexanoïque. Voyez: *Acide caproïque normal.*

Acide laurique. Point d'ébullition, point de fusion, densité, indice de réfraction. L. T. C. Schey. p. 186.

Acide mésaconique. Combinaison avec l'acide sulfurique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 212.

Acide monobenzal-d-saccharique. Préparation et propriétés. W. Alberda van Ekenstein et C. A. Lobry de Bruyn p. 305.

Acide monobenzal-α-glucoheptonique. Préparation et propriétés. W. Alberda van Ekenstein et C. A. Lobry de Bruyn. p. 305.

Acide myristique. Point d'ébullition, point de fusion, densité, indice de réfraction. L. T. C. Schey. p. 187.

Acides nitrobenzoïques. Dosage des trois dans leur mélange. A. F. Holleman. p. 268.

Acide m. m. dinitrobenzoïque. Méthode microchimique pour découvrir des traces. A. F. Holleman. p. 279.

Acide octadécanoïque. Voyez: *Acide stéarique.*

Acide octanoïque. Voyez: *Acide caprylique normal.*

Acide α-oxybuténique. Voyez: *Acide vinylglycolique.*

Acide palmitique. Point de fusion, densité, indice de réfraction. L. T. C. Schey. p. 187.

Acide phénoxycinnamique. Bromuration de l'acide phénoxycinnamique. A. J. J. Vandevelde. p. 480—481.

Acide pyrotartrique. Sur quelques dérivés de l'acide pyrotartrique (méthylesuccinique) et de son isomère l'acide glutarique. P. A. Meerburg Hzn., p. 367—377.

[Introduction, p. 367—368. Pyrotartrate méthylique neutre, p. 369. Pyrotartrométhylamide (diméthylamide a. b.), p. 370—371. Pyrotartrodiméthylamide (tétraméthylamide), p. 371—372. Glutarate méthylique neutre, p. 373. Glutarométhylamide (diméthylamide a. b.), p. 373—374. Glutarodiméthylamide (tétraméthylamide), p. 374. Conclusions, p. 375—377.]

Acide stéarique. Point de fusion, densité, indice de réfraction. L. T. C. Schey. p. 188.

Acide succinamique. Préparation. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 361.

Acide succinique. Combinaison avec l'acide sulfurique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 212.

Acide tétradécanoïque. Voyez: *Acide myristique.*

Acide vinylglycolique. Sur l'acide vinylglycolique (α-oxybuténique) et ses transformations. G. van der Sleen. p. 302—304.

Acides. Sur la démonstration de la force relative des acides. C. A. Lobry de Bruyn. p. 299—301.

Acides organiques. Combinaisons de quelques acides organiques avec l'acide sulfurique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 211—214.

Albumoses. Sur le dosage des albumoses et des peptones. I. Effront. p. 484—485.

Alcools. Les combinaisons benzaliques de quelques alcools polyatomiques. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 150—152.

Amides. Action de l'hypobromite de potassium sur les amides des acides oxybenzoïques. W. van Dam. p. 408—425.

[Introduction, p. 408—410. — I. L'action de l'hypobromite de potasse sur la salicylamide, p. 410—416. — II. L'action de l'hypobromite sur la m. oxybenzamide, p. 416—417. — III. L'action de l'hypobromite sur la p. oxybenzamide, p. 417—418. — IV. L'action de l'hypobromite sur les éthers de l'o., m. et p. oxy-

benzamide, p. 418—422. — V. Sur la vitesse de migration intramoléculaire des bromamides sous l'influence d'un alcali, p. 422—425.]

Anhydride crésyl p. chlorosulfonique. Préparation. Ed. Bourgeois. p. 436. Propriétés et réduction, p. 437.

Anhydrides naphtènechlorosulfoniques α et β. Préparation. Ed. Bourgeois. p. 439. Propriétés et réduction, p. 441.

Anhydride phènedichlorosulfonique. Préparation et propriétés. Ed. Bourgeois. p. 444. Réduction p. 445.

Anhydride phénylchlorosulfonique. Préparation. Ed. Bourgeois. p. 432. Propriétés, p. 433. Réduction, p. 433 et 434.

Anisolanisoylurée (α. β.). Préparation et propriétés. W. van Dam. p. 421.

Antipyrine-salicylates métalliques. Voyez: *Salipyrines métalliques.*

B.

Benzoate d'éthyle. Nitration. A. F. Holleman. p. 287.

Benzoate de méthyle. Nitration. A. F. Holleman. p. 285.

Benzoates. Sur les benzoates doubles de métal et d'antipyrine. M. C. Schuyten. p. 478—479.

Bromo-anisoylamide. Préparation et point de fusion. W. van Dam. p. 419.

C.

Café. Contributions à la connaissance du café. W. C. A. Warnier. p. 351—357.

Cellulose. L'action de l'anhydride acétique, additionné d'acide sulfurique, sur la cellulose. A. P. N. Franchimont. p. 472—476.

Chemie. Dr. A. F. Holleman. Anorganische Chemie. Groningen. I. D. Wolters. 1898. p. 88.

Chitosamine. La chitosamine libre. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 77—85.

[Préparation et propriétés, p. 77—83. Chitosamines pentacétylées, p. 83—85.]

p-Chlorophényl-nitrométhane. Préparation. A. van Raalte. p. 387. Propriétés des deux modifications. A. van Raalte. p. 389.

Chlorure de capryle. Préparation et propriétés. L. Henry. p. 252.

Chlorure de chloro-oxalo-vinyle. L. Henry. p. 216 et 217.

Chlorures d'éthyle mononitré-α. Préparation et propriétés. L. Henry. p. 256.

Chlorure de pélargonyle. Préparation et propriétés. L. Henry. p. 253.

Chlorure double de cupricum et d'antipyrine. Sur le chlorure double de cupricum et d'antipyrine. M. C. Schuyten. p. 479.

Chlorures acides normaux. Voyez: *Volatilité.*

Corps aromatiques nitrés. Sur la substitution du groupe nitro par oxyméthyle et oxyéthyle.

A. Préparation du para-oyméthyl (éthyl)-benzonitrile. W. Reinders et W. E. Ringer. p. 326—329.

[Introduction, p. 326—327. Action du méthylate de sodium sur le p. nitrobenzonitrile, p. 327—328. Action de l'éthylate de sodium sur le p. nitrobenzonitrile, p. 328—329.]

B. Préparation de l'ortho-oxyméthyl (éthyl)-benzonitrile. W. E. Ringer. p. 330—333.

[Introduction, p. 330. Action du méthylate de sodium sur l'o. nitrobenzonitrile, p. 330—332. Action de l'éthylate de sodium sur l'o. nitrobenzonitrile, p. 332—333]

D.

Dibenzaladonite. Propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 151.

Dibenzaldulcite. Propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 151.

Dibenzalérythrite. Propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 151.

Dibenzalperséite. Propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 151.

Dibenzalrhamnite. Propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 151.

Dibenzal-d-sorbite. Propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 151.

Dibenzalxylite. Propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 151.

Dibromo(p)aminophénol. Préparation et point de fusion. W. van Dam. p. 417.

Dibromo-carbonylaminophénol. Préparation et propriétés. W. van Dam. p. 411.

Dibromo-orthoaminophénol. Préparation et point de fusion. W. van Dam. p. 415.

Dibromo-oxybenzoxazol. Voyez: *Dibromocarbonylaminophénol.*

Dinitrobenzènes. Etude comparative des trois dinitrobenzènes II. C. A. Lobry de Bruyn et A. Steger. p. 9—12.

—— La vitesse de substitution d'un groupe nitro dans l'ortho- et le paradinitrobenzène par un oxy-alkyle. A. Steger. p. 13—40.

[Introduction, p. 13. *Chapitre* I. Matériaux et méthode d'opérer, p. 14—16. *Chapitre* II. Les vitesses de substitution à 25°, 35° et 45°, p. 16—23. *Chapitre* III. Influence de la concentration, p. 23—34. *Chapitre* IV. Influence de la présence d'un sel de sodium, p. 34—39. *Chapitre* V. Abrégé des résultats et conclusions, p. 39—40.]

—— Influence de l'eau sur la vitesse de transformation de l'orthodinitrobenzène par le méthylate et l'éthylate de sodium. C. A. Lobry de Bruyn et A. Steger. p. 41—71.

[Introduction, p. 41. Solubilité de l'ortho- et du paradinitrobenzène dans les alcools méthylique et éthylique dilués, p. 44. Méthode d'opérer, p. 47. Résultats, p. 49. Resumé des principaux résultats, p. 71.]

Diphénylènediéthène (?). M. Pellegrin. p. 463.

m-Dixylylène (?). Préparation et propriétés. M. Pellegrin. p. 459.

Dypnone. Nouvelles recherches sur la distillation de la dypnone. M. Ameye. p. 482—483.

E.

Eau. Sur l'unité d'origine du bleu de l'eau. W. Spring. p. 1—8.

Equilibre. L'équilibre des systèmes de trois corps formant deux liquides. B. de Bruyn. p. 87.

Ethane chloronitré biprimaire. L. Henry. p. 256.

Ether éthylique de l'acide (p) chlorobenzoïque. Préparation et point d'ébullition. A. van Raalte. p. 398.

Ether méthylique de l'acide glutarique. Voyez: *Glutarate méthylique neutre.*

Ether méthylique de l'acide maléinophénylamique. Préparation et propriétés, S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 363.

Ether méthylique de l'acide orthosulfamidobenzoïque. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 365.

Ether méthylique de l'acide phtalamique. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 364.

Ether méthylique de l'acide phtalphénylamique. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 364.

Ether méthylique de l'acide pyrotartrique. Voyez: *Pyrotartrate méthylique neutre.*

Ether méthylique de l'acide succinamique. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 360.

Ether méthylique de l'acide succin-paranitrobenzylamique. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 361.

Ether méthylique de l'acide succinphénylamique. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 361.

Ethers. Sur les éthers synthétiques neutres de la glycérine — triacylines — des acides saturés monobasiques à nombre pair d'atomes de carbone. L. T. C. Schey. p. 169—210.

[Introduction, p. 169—172. *Chapitre* I. Méthodes expérimentales employées dans mes recherches. § 1. Méthode de préparation, p. 172—174. § 2. Détermination de la densité, p. 175—178. § 3. Détermination du point de fusion, p. 178—179. § 4. Détermination de l'indice de réfraction, p. 179—181. *Chapitre* II. Les matériaux. § 1. La glycérine, p. 181. § 2. Les acides gras (acide butyrique normal, acide caproïque normal, acide caprylique normal, acide caprique normal, acide laurique, acide myristique, acide palmitique, acide stéarique), p. 182—189. *Chapitre* III. Les triacylines. § 1. La tributyrine, p. 189—192. § 2. La tricaproïne, p. 192—193. § 3. La tricapryline, p. 193. § 4. La tricaprine, p. 194. § 5. La trilaurine, p. 194—196. § 6. La trimyristine, p. 196—197. § 7. La tripalmitine, p. 198—199. § 8. La tristéarine, p. 199—200. *Chapitre* IV. Discussion des résultats, p. 200—210.]

Ethers. Voyez: *Vitesse de formation des éthers ordinaires.*

Ethylène trichloro-éthyl-oxylé. Sur l'oxydation directe de l'éthylène trichloro-éthyl-oxylé $Cl_2C=CCl(OC_2H_5)$. L. Henry. p. 215—220.

F.

Formose. Préparation de formose au moyen d'hydroxyde de plomb amorphe. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 309—310.

Fructose. Un dérivé ammoniacal du fructose. C. A. Lobry de Bruyn. p. 72—76.

[Préparation et propriétés, p. 72—75. Tétracétate, p. 75.]

G.

Glucosamine. Sur un dérivé de la d-glucosamine. B. Sjollema. p. 292—295.

Glutarate méthylique neutre. Préparation. poids spécifique, point d'ébullition. P. A. Meerburg p. 373.

Glutarodiméthylamide (tétraméthylamide). Préparation, point de fusion. P. A. Meerburg. p. 374.

Glutarométhylamide (diméthylamide a. b.). Préparation, point de fusion. P. A. Meerburg. p. 373.

Glycérine. Densité et indice de réfraction. L. T. C. Schey. p. 181.

Glycérine nitro-isobutylique. Préparation. L. Henry. p. 262.

Glycérine mononitrée en C_7. L. Henry. p. 265.

Glycol éthylénique. Sur la préparation du glycol éthylénique. L. Henry. p. 221—227.

H.

Hydrazine. Sur l'hydrazine libre. C. A. Lobry de Bruyn. p. 297—298.

Hydrogel ferrique. Voyez: *Oxyde ferrique.*

I.

Imides. L'action de l'alcool méthylique sur les imides d'acides bibasiques. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 358—366.

L.

Lactose. Voyez: *Sucres.*

Liquides. Sur la réalisation d'un liquide optiquement vide. W. Spring. p. 153—168.

[Introduction, p. 153—156. Distillation, p. 157—158. Filtration, p. 158—160. Electricité, p. 160—161. Enveloppement des corpuscules, p. 161—164. Observations au sujet des corpuscules, qui provoquent l'illumination, p. 164—166. Résumé et conclusions, p. 167—168.]

M.

Maltose. Voyez: *Sucres.*

Mélibiose. Voyez: *Sucres.*

Méthyl 1-phènthiol 2 et 3. Préparation et propriétés. Ed. Bourgeois. p. 447.

Méthyl 1-phènthiol 4. Préparation et propriétés. Ed. Bourgeois. p. 435.

Monobenzalarabite. Propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 151.

Monobenzal-d-sorbite. Propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 151.

N.

Naphtènthiol 1. Préparation et propriétés. Ed. Bourgeois. p. 439.

Naphtènthiol 2. Préparation et propriétés. Ed. Bourgeois. p. 439.

Nitrile anisique. A propos du nitrile anisique. L. Henry. p. 466—467.

Nitrile éthyléno-acétique. Sur le nitrile éthyléno-acétique $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CH-CN$. L. Henry. p. 228—232.

Nitrobenzonitrile (para). Préparation et propriétés. W. Reinders et W. E. Ringer. p. 327.

Nitro-éthanol. Sur les dérivés du nitro-éthanol $(HO)CH_2—CH_2(NO_2)$. L. Henry. p. 255—266.

[Introduction, p. 254. Chlorure d'éthyle mononitré, p. 256—257. Acétate d'éthyle mononitré, p 257—258. Oxyde d'éthyle mononitré, p. 259—261. Nitro-éthanol et méthanal, p. 261—262. Nitro-éthanol et alcool méthyléno-pipéridique, p. 263. Dérivés sodés, p. 264—265. Appendice, p. 265—266.]

O.

Oxybenzamide o. m. et p. Action de l'hypobromite de potassium. W. van Dam, p. 410, 416 et 417, et sur leurs éthers, p. 418.

Oxyacides. Les combinaisons benzaliques de quelques oxyacides. W. Alberda van Ekenstein et C. A. Lobry de Bruyn. p. 305—308.

Oxyde d'éthyle mononitré. Préparation et propriétés. L. Henry. p. 259.

Oxyde ferrique. Sur l'hydrogel ferrique. J. M. van Bemmelen. p. 86.

o-Oxyéthylbenzonitrile. Préparation et propriétés. W. E. Ringer. p. 332.

p-—— Préparation et propriétés. W. Reinders et W. E. Ringer. p. 328.

—— L. Henry. p. 467.

o-Oxyméthylbenzonitrile. Préparation et propriétés. W. E. Ringer. p. 330.

p-—— Préparation et propriétés W. Reinders et W. E. Ringer. p. 327.

—— L. Henry. p. 467.

P.

Pepsine. Sur le pouvoir dissolvant de la pepsine. I. Effront. p. 485—488.

Peptones. Voyez: *Protéoses.*

—— Voyez: *Albumoses.*

Peroxy-sulfate d'argent. Sur le peroxy-sulfate d'argent (Cinquième mémoire). E. Mulder. p. 91—146.

[Introduction, p. 91—92. Partie historique de l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate d'argent, p. 92—94. Appareil, p. 95. Quelques tables, ayant relation à la décomposition spontanée du peroxy-sulfate d'argent; résultats préliminaires, p. 96—99. Analyses, p. 99—106. Sur un appareil installé, ayant pour but de neutraliser sans cesse la solution, p. 106—107. Description de l'appareil, p. 107—108. Analyses, p. 109—117. Sur une modification apportée dans le mode de préparation du produit d'électrolyse, p. 118—119. Analyses, p. 120—135. Résumé des méthodes de dosages employées, p. 135—136. Résultats numériques d'analyse, p. 137—138. Sur la formule, p. 138—142. Résultats, p. 142—145.]

Phèndithiol 1. 3. Préparation et propriétés. Ed. Bourgeois. p. 444.

Phènthiol. Préparation et point d'ébullition. Ed. Bourgeois. p. 432.

Phénylnitrométhane. Sur le phényl- et le parachlorophényl-nitrométhane. A. van Raalte. p. 378—407.

[I. Introduction, p. 378—383. — II. Préparation du phénylnitrométhane, p. 383—387. — III. Préparation du p. chlorophényl-nitrométhane, p. 387—392. — IV. Action du chlorure d'acétyle sur le phénylnitrométhane, p. 392—394. — V. Action

du chlorure de p. chlorobenzoyle sur le phénylnitrométhane et du chlorure de benzoyle sur le p. chloro-phénylnitrométhane, p. 394—399. — VI. Sur les deux modifications du p. chloro-phénylnitrométhane, p. 399—407].

Plumiéride. Sur la plumiéride. A. P. N. Franchimont. p. 334—350.

—— Rectification. A P. N. Franchimont, p. 477.

Protéoses. Solubilité des protéoses et des peptones dans l'alcool. I. Effront. p. 483—484.

Pyrotartrate méthylique neutre. Préparation, poids spécifique, point d'ébullition. P. A. Meerburg. p. 369.

Pyrotartrodiméthylamide (tétraméthylamide). Préparation, point d'ébullition. P. A. Meerburg. p. 371.

Pyrotartrométhylamide (diméthylamide a. b.). Préparation, point de fusion. P. A. Meerburg. p. 370.

R.

Raffinose. La raffinose considérée comme aliment hydrocarboné de l'Aspergillus niger. H. Gillot. p. 481.

Réaction de Fittig. Contribution à l'étude de la réaction de Fittig. M. Pellegrin. p. 457—465.

[Introduction, p. 457—458. Action du sodium sur un mélange de dibromure de m-xylylène et de bromobenzène, p. 458—464. Action du sodium sur un mélange de m-dibromobenzène et de chlorure de benzyle, p. 464—465.]

S.

Salypyrines métalliques. Sur la constitution des salipyrines métalliques (antipyrine-salicylates métalliques). Ed. Bourgeois. p. 451—456.

Solutions. Sur la diffusion de la lumière par les solutions. W. Spring. p. 233—246.

Succinparanitrobenzylimide. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p 362.

Sucres. Action des alcalis sur les sucres VI. Le maltose, le lactose et le mélibiose. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 147—149.

T.

Thiocrésol. Voyez: *Méthyl-phènthiol.*

Thiols. Sur la préparation de quelques thiols aromatiques. Ed. Bourgeois. p. 426—450.

[Introduction, p. 426—427. Première méthode: par réduction des anhydrides chlorosulfoniques, p. 427—432. Phènthiol (thiophénol), p. 432—435. Méthyl 1-phènthiol 4 (p. thiocrésol), p. 435—438. Naphtènthiols 1 et 2 (α- et β- thionaphtols), p. 439—444. Phèndithiol 1. 3 (thiorésorcine), p. 444—445. Seconde méthode: par saponification des éthers xanthogéniques, p. 445—447. Méthyl 1-phènthiols 2 et 3 (o- et m- thiocrésols), p. 447—450.]

Thionaphtol. Voyez: *Naphtènthiol.*

Thiophénol. Voyez: *Phènthiol.*

Thiorésorcine. Voyez: *Phèndithiol* 1. 3.

Tribenzal-l-idite. Propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 151.

Tribenzalmannite. Propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 151.

Tribenzal-d-talite. Propriétés. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. p. 151.

Tribromoaminophénol symétrique. Préparation. W. van Dam. p. 417.

Tribromoaminophénol triacétylé. Préparation et point de fusion. W. van Dam. p. 417.

Tribromométaoxybenzamide symétrique. Préparation et point de fusion. W. van Dam. p. 416.

Tributyrine. Préparation et propriétés. L. T. C. Schey. p. 189.

Tricaprine. Préparation et propriétés. L. T. C. Schey. p. 194.

Tricaproïne. Préparation et propriétés. L. T. C. Schey. p. 192.

Tricapryline. Préparation et propriétés. L. T. C. Schey. p. 193.

Trilaurine. Préparation et propriétés. L. T. C. Schey. p. 194.

Trimyristine. Préparation et propriétés. L. T. C. Schey. p. 196.

Tripalmitine. Préparation et propriétés. L. T. C. Schey. p. 198.

Tristéarine. Préparation et propriétés. L. T. C. Schey. p. 199.

V.

Vitesse de formation des éthers ordinaires. Influence de l'eau sur la vitesse de formation des éthers ordinaires. C. A. Lobry de Bruyn et A. Steger. p. 311—325.

[Introduction, p. 311—313. I. Réaction $NaOC_2H_5 + CH_3I$, p. 314—315. II. Réaction $NaOCH_3 + CH_3I$, p. 316—317. III. Réaction $NaOC_2H_5 + C_2H_5I$, p. 317—318. IV. Réaction $NaOCH_3 + C_2H_5I$, p. 319—320. Conclusions, p. 320—325.]

Volatilité. Sur l'alternance de volatilité dans la série des chlorures acides normaux $C_nH_{2n+1}.COCl$. L. Henry. p. 247—254.

TABLE DES FORMULES EMPIRIQUES
DES SUBSTANCES ORGANIQUES (ANALYSÉES OU NON)

contenues dans la table analytique des matières,
classées d'après le système de

M. RICHTER,

avec l'autorisation de l'auteur et de l'éditeur.

Groupe C_1.

CHN acide cyanhydrique.

Groupe C_2.

2 II.

$C_2H_6O_2$ glycol éthylénique.

2 III.

$C_2H_5O_3N$ nitro-éthanol.

2 IV.

$C_2H_4O_2NCl$ éthane chloronitré biprimaire.

Groupe C_3.

$C_3H_8O_3$ glycérine.

Groupe C_4.

4 II.

C_4H_5N nitrile éthyléno-acétique.
$C_4H_6O_3$ acide vinylglycolique.
$C_4H_8O_2$ acide butyrique.

4 III.

$C_4H_5OCl_3$	éthylène trichloro-éthyl-oxylé.
$C_4H_5O_2Cl_3$	chlorure de chloro-oxalo-vinyle.
$C_4H_7O_4N$	acétate d'éthyle mononitré.
$C_4H_8O_8S$	combinaison des acides succinique et sulfurique.
$C_4H_8O_{12}S_2$	combinaison des acides fumarique et sulfurique.
$C_4H_8O_3N$	oxyde d'éthyle mononitré.
$C_4H_8O_5N$	glycérine nitro-isobutylique.

Groupe C_5.

$C_5H_8O_8S$	combinaison des acides mésaconique et sulfurique.
$C_5H_9O_3N$	éther méthylique de l'acide succinamique.

Groupe C_6.

6. II.

C_6H_6S	phènthiol (thiophénol).
$C_6H_6S_2$	phèndithiol 1. 3 (thiorésorcine).
$C_6H_{12}O_2$	acide capronique.

6. III.

$C_6H_4O_4N_2$	dinitrobenzènes o. m. p.
$C_6H_8O_4N$	dérivé ammoniacal de fructose.
$C_6H_{13}O_5N$	chitosamine.

6. IV.

$C_6H_4ONBr_3$	tribromoaminophénol.
$C_6H_4O_4Cl_2S_2$	anhydride phènedichlorosulfonique.
$C_6H_5ONBr_2$	o. dibromoaminophénol.
$C_6H_5O_2ClS$	anhydride phénylchlorosulfonique.

Groupe C_7.

7. II.

$C_7H_6O_2$	acide benzoïque.
C_7H_8S	méthyl phènthiol (thiocrésol) o. m. p.
$C_7H_{12}O_4$	pyrotartrate méthylique neutre.
	glutarate méthylique neutre.

7. III.

$C_7H_4O_2N_2$	nitrobenzonitrile o. et p.
$C_7H_4O_6N_2$	acide dinitrobenzoïque m. m.
$C_7H_5O_4N$	acides nitrobenzoïques.
$C_7H_7O_2N$	phénylnitrométhane.
	oxybenzamide o. m. p.

$C_7H_8O_6S$ combinaison des acides benzoïque et sulfurique.
$C_7H_{14}O_2N_2$ pyrotartrométhylamide (diméthylamide a. b.)
glutarométhylamide (diméthylamide a. b.)
$C_7H_{15}O_5N$ glycérine mononitrée en C_7.

7. IV.

$C_7H_3O_2NBr_2$ dibromocarbonylaminophénol.
$C_7H_4O_2NBr_3$ tribromométaoxybenzamide symétrique.
$C_7H_6O_2NCl$ p. chlorophénylnitrométhane.
acide p. chlorobenzhydroxamique.
$C_7H_7O_2ClS$ anhydride crésyl p. chlorosulforique..

Groupe C_8.

8. II.

$C_8H_8O_2$ benzoate méthylique.
$C_8H_{16}O_2$ acide caprylique.

8. III.

C_8H_7ON nitrile anisique, oxyméthylbenzonitrile p. et o.
$C_8H_{15}OCl$ chlorure de capryle.

8. IV.

$C_8H_8O_2NBr$ bromoanisoylamide.
$C_8H_8O_4NS$ éther méthylique de l'acide orthosulfamidobenzoïque.

Groupe C_9.

9. II.

$C_9H_{10}O_2$ benzoate éthylique.

9. III.

$C_9H_9O_2Cl$ éther éthylique de l'acide p. chlorobenzoïque.
$C_9H_8O_3N$ éther méthylique de l'acide phtalamique.
acide acétylbenzhydroxamique.
$C_9H_{10}O_6S$ combinaison des acides cinnamique et sulfurique.
$C_9H_{17}OCl$ chlorure de pélargonyle.
$C_9H_{18}O_2N_2$ pyrotartrodiméthylamide (tétraméthylamide).
glutarodiméthylamide (tétraméthylamide).

Groupe C_{10}.

10. II.

$C_{10}H_8S$ naphtènthiols 1 et 2 (α et β thionaphtols)
$C_{10}H_{20}O_2$ acide caprique.

10. IV.

$C_{10}H_7O_2ClS$ anhydride naphtylchlorosulfonique α et β.

Groupe C_{11}.

$C_{11}H_{10}O_4N_2$ succinparanitrobenzylimide.

$C_{11}H_{11}O_3N$ éther méthylique de l'acide maléinophénylamique.

$C_{11}H_{13}O_3N$ éther méthylique de l'acide succinphénylamique.

Groupe C_{12}.

12. II.

$C_{12}H_{16}O_5$ monobenzalarabite.

$C_{12}H_{22}O_{11}$ lactose, maltose, mélibiose.

$C_{12}H_{24}O_2$ acide laurique.

12. III.

$C_{12}H_{14}O_5N_2$ éther méthylique de l'acide succinparanitrobenzylamique.

$C_{12}H_{23}O_{10}N + 2aq.$ dérivé de la d. glucosamine.

12. IV.

$C_{12}H_{10}O_4NBr_3$ tribromométaaminophénol triacétylé.

Groupe C_{13}.

$C_{13}H_{14}O_8$ acide monobenzal-d. saccharique.

$C_{13}H_{18}O_6$ monobenzal-d. sorbite.

Groupe C_{14}.

14. II.

$C_{14}H_{18}O_8$ acide monobenzal-α glucoheptonique.

$C_{14}H_{28}O_2$ acide myristique.

14. III.

$C_{14}H_{17}O_4N_4$ tétracétate du dérivé ammoniacal de fructose.

$C_{14}H_{27}O_3N_2$ produit de nitro-éthanol et d'alcool méthylénopipéridique (p. 263).

14. IV.

$C_{14}H_9O_3NCl_2$ acide p. chlorodibenzhydroxamique.

$C_{14}H_{10}O_3NCl$ acide p. chlorobenzoyl-benzhydroxamique.

acide benzoyl-p. chlorobenzhydroxamique.

Groupe C_{15}.

15. II.

$C_{15}H_{14}O$ dypnone.

$C_{15}H_{26}O_6$ tributyrine.

15. III.

$C_{15}H_{11}O_3Br$ acide p bromophénoxycinnamique.
$C_{15}H_{13}O_3N$ éther méthylique de l'acide phtalphénylamique.

Groupe C_{16}.

$C_{16}H_{12}$ diphénylènediéthène?
$C_{16}H_{16}$ m. dixylylène?

16. II.

$C_{16}H_{32}O_2$ acide palmitique.

16. III.

$C_{16}H_{16}O_4N_2$ anisolanisoylurée.

Groupe C_{18}.

18. II.

$C_{18}H_{18}O_4$ dibenzalérythrite.
$C_{18}H_{36}O_2$ acide stéarique.

18. III.

$C_{18}H_{22}O_{16}S_3$ combinaison des acides cinnamique et sulfurique.
$C_{18}H_{33}O_{10}N$ chitosamines pentacétylées.

Groupe C_{19}.

$C_{19}H_{18}O_6$ acide dibenzal-l-xylonique.
$C_{19}H_{20}O_5$ dibenzaladonite, dibenzalxylite.

Groupe C_{20}.

$C_{20}H_{20}O_7$ combinaison benzalique de l'acide l. idonique.
$C_{20}H_{22}O_5$ dibenzalrhamnite.
$C_{20}H_{22}O_6$ dibenzal-d. sorbite, dibenzaldulcite.

Groupe C_{21}.

$C_{21}H_{24}O_7$ dibenzalperséite.
$C_{21}H_{38}O_6$ tricaproïne.

Groupe C_{22}.

$C_{22}H_{24}O_4N_4Cl_2Cu$ chlorure double de cupricum et d'antipyrine.

Groupe C_{27}.

$C_{27}H_{26}O_6$ tribenzalmannite, tribenzal-l. idite, tribenzal-d. talite.
$C_{27}H_{50}O_6$ tricapryline.

Groupe C_{33}.

$C_{33}H_{62}O_6$ tricaprine.

Groupe C_{39}.

$C_{39}H_{74}O_6$ trilaurine.

Groupe C_{45}.

$C_{45}H_{86}O_6$ trimyristine.

Groupe C_{51}.

$C_{51}H_{98}O_6$ tripalmitine.

Groupe C_{57}.

$C_{57}H_{110}O_6$ tristéarine.

UNIVERSITY

ETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

OAN PERIOD 1	2	3
[redacted]		
4	5	6

2-HR USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
BERKELEY, CA 94720

FORM NO. DD5, 3m, 12/80

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036881473
QD1
R36
v.18
122391